Über Brenzkatechin-Erdalkali-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Mathilde Wolf

aus Nürnberg

— 1930 —

Druck:
Buch- und Verlagsdruckerei Heinr. Bachmann, Lauf a. Peg.

30:302

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Rudolf Pummerer.

Referent: Privatdozent Dr. Rudolf Scholder.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 7. 1930.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Onkel Julius Wolf
in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einführung 5
A. Der amphotere Charakter von Metallhydroxyden 5
B. Anionische Komplexbildungen bei den Erdalkalien 8
C. Brenzkatechinato-Verbindungen mit metallischem Zentralatom 9
Brenzkatechinverbindungen der Erdalkalien . . 11
I. Saure Erdalkalibrenzkatechinate 11
1. Das saure Calciumbrenzkatechinat 11
2. Das saure Strontiumbrenzkatechinat 12
3. Das saure Bariumbrenzkatechinat 13
4. Das übersaure Bariumbrenzkatechinat 14
5. Das übersaure Strontiumbrenzkatechinat 14
Ueber die Konstitution der sauren und übersauren Erdalkalibrenzkatechinate 14
II. Alkalisalze von Brenzkatechinatocalciumsäuren 16
Allgemeines über die Darstellung der Verbindungen . . . 16
Analysenmethoden 18
Darstellungen und Analysen der einzelnen Verbindungen 19
Calcium : Brenzkatechin wie 1:1,875 19
Calcium : Brenzkatechin wie 1:2 22
Calcium : Brenzkatechin wie 1:2,5 24
Calcium : Brenzkatechin wie 1:3 26
Calcium : Natrium wie 1:5 29
Nachtrag zur Darstellung dieser Verbindungen 33
a) Schüttelversuche 33
b) Umkristallisationsversuche 34
Konstitution und Eigenschaften der Brenzkatechinatoverbindungen 36
III. Neutrale Brenzkatechinate 40
Darstellung und Analyse 40
Calciumbrenzkatechinat 40
Strontiumbrenzkatechinat 41
Bariumbrenzkatechinat 42
Eigenschaften und Konstitution der neutralen Calciumbrenzkatechinatoverbindungen 43
Zusammenfassung 45

Einführung.

A. Der amphotere Charakter von Metallhydroxyden.

Es ist bei zahlreichen Schwermetallhydroxyden eine bekannte Erscheinung, daß diese in Wasser unlöslichen Hydroxyde bei Zugabe von Alkalihydroxyd in Lösung gehen. Diese Tendenz zur Wiederauflösung in überschüssiger Lauge trifft man ganz besonders bei Schwermetallhydroxyden höherer Wertigkeitsstufe, z. B. bei $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_4$, $Pt(OH)_4$. Unter den dreiwertigen Metallen ist diese Erscheinung besonders beim $Al(OH)_3$ bekannt. Von zweiwertigen Metallen, deren Hydroxyde diese Eigenschaft besitzen, seien das zweiwertige Sn, Zn und Be angeführt. Weniger bekannt ist, daß auch $Cu(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ bei Verwendung starker Laugen, wenn auch schwierig, in Lösung gehen. Dagegen erreicht man bei den Hydroxyden der Erdalkalien Ca, Sr, Ba durch Zusatz starker Laugen keine Erhöhung der Löslichkeit, vielmehr tritt hier lediglich das Massenwirkungsgesetz in Erscheinung.

Aus den alkalischen Lösungen dieser Metallhydroxyde mit amphoterem Charakter lassen sich Alkaliverbindungen der betreffenden Hydroxyde isolieren. Die ältere Auffassung über die amphoteren Metallhydroxyde und deren Salzbildung ging dahin, daß man dem H der Hydroxylgruppe einen gewissen sauren Charakter zuschrieb, derart, daß der Wasserstoff bei der Auflösung in starken Laugen durch das betreffende Alkalimetall ersetzt wird. So gelangt man zu der älteren Definition der amphoteren Metallhydroxyde, daß diese gegenüber Säuren als Base und gegenüber Basen (vorzugsweise der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle) als Säuren auftreten.

Diesen wenig befriedigenden älteren Anschauungen über die Bildungsweise und Konstitution der Zinkate, Aluminate, Stannate u. s. w. steht die moderne, komplexchemische Auffassung gegenüber, die besonders an dem klassischen Beispiel der Platinate und Stannate durchgebildet wurde. Es ergibt sich eine weitgehende Analogie

zwischen den Halogenosalzen der Schwermetalle und den Alkalisalzen der Schwermetallhydroxyde. Lagert man an $PtCl_4$ 2 KCl an, so bekommt man die bekannte Verbindung $K_2[PtCl_6]$, deren Säure, die Hexachloroplatinsäure, in der Lösung von Pt in Königswasser enthalten ist. Die Konstitution dieser Verbindung ist völlig geklärt. Es ist eine Anlagerungsverbindung mit komplexem Anion $[PtCl_6]$. Aus der wässerigen Lösung fällt mit $AgNO_3$ nicht AgCl, sondern Ag_2PtCl_6 aus. Wenn man $Pt(OH)_4$ in KOH auflöst, so entsteht in völliger Analogie zu der Anlagerung von 2 Mol KCl an $PtCl_4$ ein Kaliumplatinat, dem die folgende Konstitutionsformel zukommt:

$$\left[\begin{array}{ccccc} HO & - & \overset{OH}{\overset{|}{Pt}} & - & OH \\ HO & - & \underset{OH}{\underset{|}{Pt}} & - & OH \end{array}\right] K_2$$

Es bildet sich also durch Anlagerung ein Kaliumhexahydroxoplatinat.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist anzuführen, daß es präparativ gelungen ist, die Salze gemischter Hydroxochlorosäuren des Pt darzustellen, so daß von der Hexachlorosäure zur Hexahydroxosäure ein kontinuierlicher Uebergang besteht, der die Richtigkeit der Konstitutionsauffassung für die Platinate als Salze einer Hydroxosäure beweist, ganz entsprechend der Chlorosalzbildung. (R. Weinland: Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Auflage, S. 153).

L. Bellucci und N. Parravano (C 1905 I 1552) konnten zeigen, daß die Salze der Hexahydroxo-Platin-, Zinn- und Bleisäure isomorph sind. Damit ist auch für die Plumbate und Stannate die Richtigkeit der Auffassung als Anlagerungsverbindungen von Alkalihydroxyd an die betreffenden Schwermetallhydroxyde erwiesen und die Verallgemeinerung, daß es sich bei der Auflösung der Metallhydroxyde in Laugen unter Salzbildung stets um eine Anlagerung „basischer" Metallhydroxyde an das Zentralatom „saurer" Metallhydroxyde handelt, erscheint durchaus gerechtfertigt. (Vgl. Werner-Pfeiffer: Neuere Anschauungen aus dem Gebiete der Anorganischen Chemie, 5. Auflage, S. 113. P. Pfeiffer B. 40, 1907, 4042; Hayronosky: Chem. Nws. 125. S. 198, 1923; J. Chem. Soz. 117, 1920, 1013).

Von entscheidender Bedeutung für die Richtigkeit dieser Auffassung über die Salzbildung amphoterer Metallhydroxyde sind die erst in jüngster Zeit durchgeführten umfassenden Untersuchungen von H. Meerwein und Th. Bersin „Ueber Alkoxosäuren und ihre Salze" (A. 476, 1929, 113). H. Meerwein konnte zeigen, daß sich Metallalkoholate und Orthosäureester miteinander zu Salzen vereinigen, die in ihrer Zusammensetzung und Konstitution den Hydroxosalzen vollkommen entsprechen und von ihnen als Alkoxosalze bezeichnet werden. Diese Alkoxosalze sind zum großen Teil sehr beständig und meist vorzüglich kristallisiert, während die Zahl der bisher bekannten und wohldefinierten Hydroxosalze infolge ihrer geringen Stabilität nur klein ist. Es seien hier nur einige wenige Verbindungen dieser Gruppe angeführt:

$[Mg(OC_3H_7)_4]\ Na_2$,	$[Ca(OCH_2 . C_6H_5)_4]\ K_2$
$[Zn(OCH_3)_3]\ K$	$[Al(OCH_3)_4]\ Li, K$
$[Sn(OC_2H_5)_6]\ H, Na$	$[Sb(OC_2H_5)_6]\ Na$

Der amphotere Charakter eines Metallhydroxyds, d. h. seine Eignung zur Bildung von Salzen mit Alkalihydroxyd hängt also nicht davon ab, ob das Metallhydroxyd als Säure fungieren kann, d. h. H-Atome besitzt, die durch Metall ersetzbar sind, sondern ob das zentrale Metallatom befähigt ist, weitere OH-Gruppen durch Nebenvalenzen zu einem komplexen Anion an sich zu binden. Es entsteht auf diese Weise das Alkalisalz der Hydroxosäure.

Somit entscheidet über den amphoteren Charakter eines Metallhydroxydes nicht die „Accidität" des Hydroxydes, sondern die Befähigung des Zentralatoms zur Bildung von Komplexen durch Anlagerung. Das $Ca(OH)_2$ zeigt also keine amphoteren Eigenschaften, nicht weil es eine sehr starke Base ist, sondern weil die Tendenz der Erdalkalimetalle zur Komplexbildung, d. h. ihre Nebenvalenzbetätigung, außerordentlich gering ist. Doch ist für die Bildung eines Komplexes nicht allein die mehr oder weniger große Nebenvalenzkraft des metallischen Zentralatoms ausschlaggebend, sondern auch die Eignung des anderen Partners zur Komplexbildung. Wenn wir beim Beispiel der komplexen Anionen bleiben, so sei in diesem Zusammenhang verwiesen auf die außerordentliche Stabilität der Cyanokomplexe, auf die sehr leicht erfolgende Bildung der Chloroverbindungen im Gegensatz

zu der geringen Stabilität der Sulfatoverbindungen und der Unmöglichkeit, komplexe Perchloratoanionen darzustellen.

Wenn schon die Darstellung von Hydroxoverbindungen der Erdalkalien aus diesen Gründen sehr unwahrscheinlich war, so bestand doch eine gewisse Aussicht, stabile komplexe Anionen der Erdalkalien zu erhalten, wenn man an Stelle der OH-Gruppe eine für die Komplexbildung geeignetere Gruppe wählte. So gelang auch H. Meerwein die Darstellung der oben angeführten Ca Verbindung des Kaliumcalciumbenzylats (1. c. S. 128), allerdings als des einzigen Alkali-Calcium-Alkoholats.

Von den Phenolen ist bekanntlich das Brenzkatechin zur Komplexbildung besonders geeignet. Es bestand daher immerhin einige Aussicht, mit Brenzkatechin mehr oder weniger stabile komplexe Anionen mit Erdalkalien zu erhalten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Klarstellung der Frage nach der Existenz derartiger Brenzkatechinatoverbindungen der Erdalkalien.

B. Anionische Komplexbildungen bei den Erdalkalien.

Im Gegensatz zu den Schwermetallen ist bei den Erdalkalien die Tendenz zur Bildung von Komplexen außerordentlich gering. In der Literatur werden nur wenige Verbindungen dieser Art beschrieben. So existiert die Verbindung: $K_2Ba(NO_3)_4$; $K_2Ba(NO_2)_4$; $Rb_4Ba(S_2O_6)_3 . H_2O$; $K_2Ba(C_4H_4O_6)_2 . 2H_2O$; $K_2Ba(CO_3)_2$; $K_2Sr(SO_4)_2$; $K_2Ca(C_4H_4O_6)_2$; $K_2Ca(SO_4)_2 . H_2O$.

Neuerdings wurden auch Oxalatoverbindungen der Erdalkalien von R. Scholder, E. Gadenne, H. Niemann (B. 60, 1927, 1489) dargestellt, z. B. $K_2Ba(C_2O_4)_2 . H_2O$; $Cs_2Ba(C_2O_4)_3$; $K_2Ca(C_2O_4)_2 . 2H_2O$. Alle diese Verbindungen zerfallen jedoch in wässriger Lösung in ihre Komponenten und geben die normalen Reaktionen der Erdalkalien. Man könnte sie als Doppelsalze bezeichnen, wenn man damit zum Ausdruck bringen will, daß die Stabilität dieser Komplexverbindungen so gering ist, daß sie in wässriger Lösung vollständig gespalten sind. Einzig die Tartratoverbindung dürfte eine gewisse Ausnahme bilden, sofern Ca bei Zugabe von überschüssigem Alkalitartrat durch die normalen Fällungsreagenzien nicht mehr gefällt wird. Indes sind die Tartratoverbindungen der Erdalkalien offensichtlich noch nicht näher untersucht.

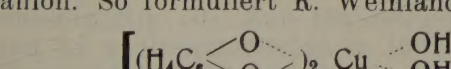
C. Brenzkatechinatoverbindungen mit metallischem Zentralatom.

Die Darstellung dieser Verbindungen verdanken wir neben anderen ganz besonders R. Weinland und seinen Mitarbeitern. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit interessieren besonders die Verbindungen mit zweiwertigem metallischem Zentralatom. Nach R. Weinland lösen sich alle zweiwertigen Schwermetallhydroxyde bei Gegenwart von Brenzkatechin und Alkalihydroxyd auf. Diese Lösungen geben nicht mehr die üblichen analytischen Fällungsreaktionen des Metallions, ein deutlicher Beweis dafür, daß das Metall in dieser Lösung komplex gebunden ist und zwar als Zentralatom eines komplexen Anions. Von folgenden Metallen sind bisher Brenzkatechinatokomplexe bekannt geworden: Mo, Sb, As, Fe_{III}, Cr_{III}, Mn, Al, Cu_{II}, Ni, Co_{II}, Be, Mg.

Nach R. Weinland und A. Döttinger (Z. a. Ch. 102, 1917, 223; 111, 1920, 167) existieren von Kobalt Salze einer Di- u. Tribrenzkatechinkobaltsäure, z. B.: $[Co(C_6H_4O_2]\ (NH_4)_2$; $[Co(C_6H_4O_2)_3]\ K_4 . 4H_2O$. Beim Ni gelang die Darstellung von Salzen einer Di-Brenzkatechinatosäure: $[Ni(C_6H_4O_2)_2]\ Na_2 . 12H_2O$ und einer Verbindung mit dem Molekularverhältnis Ni: Brenzkatechin = 1:2,5, die R. Weinland als $[Ni(C_6H_4O_2)]Na_2 + [Ni(C_6H_4O_2)_3]Na_4 . 8H_2O$ formuliert. Endlich beschreiben R. Weinland und E. Walter (Z. a. Ch. 126, 1922, 145) Salze einer Di-Brenzkatechinatokupfersäure. Interessant sind weiterhin zwei basische Verbindungen:

$$[Cu(C_6H_4O_2)_2]\ Na_2 + NaOH + 7H_2O$$
$$2[Co(C_6H_4O_2)_2]\ Na_2 + 3\,NaOH + 14H_2O.$$

Diese beiden Verbindungen enthalten zweifellos ein gemischt-komplexes Hydroxo-Brenzkatechinato-aquo-anion. So formuliert R. Weinland die Cu-Verbindung als:



Bei den von A. Rosenheim und F. Lehmann (A. 440, 1924, 158) beschriebenen Brenzkatechinverbindungen des Berylliums findet man neben den normalen Salzen der Di-Brenzkatechinatosäure noch drei verschiedene Typen mehr oder weniger stark basischer Verbindungen, deren Konstitution nicht ohne weiteres anzugeben ist. Erwäh-

nung verdient endlich noch ein Ammoniumsalz einer Magnesium-Di-Brenzkatechinsäure, das von W. Denzel dargestellt wurde. (Diss. über Verbindungen des Brenzkatechins mit Aluminium und Magnesium, Tübingen 1917.)

$$[Mg(C_6H_4O_2)_2]\ H_2 . 1{,}5\ NH_3 + 6\,H_2O.$$

W. Denzel gibt an, daß zwar Brenzkatechin Mg gegen KOH maskiert, aber diese so erhaltenen alkalischen Lösungen keinen kristallisierten Körper liefern.

In der zweiten Gruppe des periodischen Systems ergeben sich hinsichtlich der chemischen Eigenschaften beim Uebergang vom Calcium zum Magnesium beträchtliche Unterschiede. Dem allgemeinen chemischen Charakter nach erscheint es richtig, Ca. Sr, Ba zusammenzustellen gegenüber Mg, Be, die bekanntlich in ihren Eigenschaften schon an das Al erinnern. Das gilt besonders auch für das komplex-chemische Verhalten, so daß die Existenz des offenbar eben noch darstellbaren Ammoniumsalzes der Di-Brenzkatechinatomagnesiumsäure keinerlei Gewähr dafür bietet, daß derartige Verbindungen auch vom Ca, Sr, Ba erhalten werden können.

Brenzkatechinverbindungen der Erdalkalien.

Die neu dargestellten und in folgendem beschriebenen Verbindungen von Brenzkatechin mit Ca, Sr, Ba, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

I. saure Brenzkatechinate,
II. Alkalisalze komplexer Brenzkatechinato-calciumsäuren,
III. Neutrale Brenzkatechinate.

Es sei noch besonders vermerkt, daß die neutralen Brenzkatechinate wegen ihrer Darstellung und wahrscheinlichen Konstitution, für die die Verbindungen der zweiten Gruppe gewisse Anhaltspunkte geben, erst am Ende behandelt werden.

I. Saure Erdalkalibrenzkatechinate.

Von Verbindungen des Brenzkatechins mit Ca, Sr, Ba findet sich in der Literatur lediglich die Verbindung: $Ca(C_6H_4O_2H)_2$ beschrieben. Nach C. Böttinger (Ch. Z. 19, 1895, 23) erhält man aus mit Brenzkatechin versetzten Calciumchloridlösungen bei Zusatz von Ammoniak eine nadelig kristalline weiße Fällung von obiger Zusammensetzung. Wird dieses saure Calciumbrenzkatechinat unter Zutritt von Luft getrocknet, so färbt es sich schmutziggrün. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entweicht Brenzkatechin.

Bei der Neudarstellung der Verbindung ergab sich jedoch, daß das saure Calciumbrenzkatechinat kristallwasserhaltig ist. Zur Darstellung löst man 2,8 g $CaCl_2$ und 5,6 g Brenzkatechin in 150 ccm Wasser und gibt zu dieser Lösung 10 ccm konz. Ammoniak, die vorher auf 50 ccm verdünnt wurden. Die Verbindung scheidet sich sogleich kristallin ab. Man wäscht mit Wasser und läßt auf einem Tontteller an der Luft trocknen. Nach der Analyse kommt der Verbindung die Formel

$$\text{I.} \quad [Ca(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 3\tfrac{1}{2}H_2O$$

zu.

Ber.: Ca 12,48%; C 44,86%; H 5,34%.
Gef.: 0,4254 g Subst. ergaben 0,0730 g CaO = 12,26% Ca.
0,2046 g Subst. ergaben 0,0345 g CaO = 12,39% Ca.
0,5932 g Subst. ergaben 72,01 ccm n/20 $KMnO_4$ = 12,44% Ca.
0,6566 g Subst. ergaben 81,39 ccm n/20 $KMnO_4$ = 12,40% Ca.
0,1253 g Subst. ergaben 0,2022 g CO_2 = 44,01% C.
0,1253 g Subst. ergaben 0,0600 g H_2O = 5,24% H.

Die vorliegenden Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten durchgeführt, die unter weitgehender Abänderung der Versuchsbedingungen dargestellt wurden. Stets, auch aus siedender Lösung, wurde das 3½-Hydrat erhalten. Eine Entwässerung bei höherer Temperatur kommt nicht in Frage, da das Salz dabei Brenzkatechin verliert, wie auch C. Böttinger schon festgestellt hat. Es kann daher keine Erklärung dafür gegeben werden, wie C. Böttinger zu dem wasserfreien Salz gelangt ist, da man bei Nacharbeitung der von ihm angegebenen Darstellungsmethode, wie auch bei stark abgeänderten Bedingungen, stets das 3½-Hydrat erhält.

Zur Darstellung der entsprechenden Sr-Verbindung gibt man zu 300 ccm Strontiumhydroxydlösung, enthaltend 1,5 g SrO, 9 g Brenzkatechin (fest). Das Salz scheidet sich sehr rasch in Form weißer verfilzter Nadeln ab, die sich beim Trocknen an der Luft nicht sehr stark verfärben. Da das Salz in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wäscht man nur kurz und trocknet auf Ton an der Luft.

II. $[Sr(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 4½ H_2O$.

Ber.: 22,65% Sr; 37,24% C; 4,95% H.
Gef.: 0,2412 g Subst. ergaben 0,1180 g $SrSO_4$ = 23,31% Sr
0,1527 g Subst. ergaben 0,0729 g $SrSO_4$ = 22,77% Sr
0,1420 g Subst. ergaben 0,0690 g $SrSO_4$ = 23,17% Sr
0,2178 g Subst. ergaben 0,3028 g CO_2 = 37,92% C
0,2178 g Subst. ergaben 0,0956 g H_2O = 4,91% H
0,1092 g Subst. ergaben 0,1500 g CO_2 = 37,46% C
0,1092 g Subst. ergaben 0,0507 g H_2O = 5,19% H

Von dieser Verbindung scheinen noch andere Hydrate zu existieren, die jedoch nicht weiter verfolgt wurden. Sie ist verhältnismäßig leicht in Wasser löslich.

Das saure Barium-Brenzkatechinat fällt in Form weißer, mikro-kristalliner Stäbchen aus, wenn man zu einer Lösung von 5 g BaO in 250 ccm H_2O 12 g Brenzkatechin bei gewöhnlicher Temperatur zugibt. Bei größerer Verdünnung fällt die Verbindung wegen verhältnismäßig großer Wasserlöslichkeit nicht mehr aus. Nimmt man 50 ccm Bariumhydroxydlösung mit 1,1 g BaO unter Zusatz von 2,4 g Brenzkatechin, so kristallisiert die Verbindung im Verlauf von 24 Stunden in schönen großen Stäbchen aus.

III. $[Ba(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 6H_2O$

Ber.: 29,65% Ba; 31,07% C; 4,74% H.
Gef.: 0,1873 g Subst. ergaben 0,0960 g $BaSO_4$ = 30,16% Ba.
0,1664 g Subst. ergaben 0,0840 g $BaSO_4$ = 29,71% Ba.
0,1762 g Subst. ergaben 0,0894 g $BaSO_4$ = 29,86% Ba.
0,1423 g Subst. ergaben 0,1618 g CO_2 = 31,01% C.
0,1423 g Subst. ergaben 0,0588 g H_2O = 4,62% H.
0,1464 g Subst. ergaben 0,1684 g CO_2 = 31,59% C.
0,1464 g Subst. ergaben 0,0610 g H_2O = 4,71% H.

Auch dieses Salz wurde zu wiederholten Malen dargestellt und die angegebenen Analysenwerte stammen von verschiedenen Präparaten. Bei dem Versuch, die Verbindung bei 110° zu entwässern, sublimierte bereits Brenzkatechin heraus.

Gibt man zu einer Bariumhydroxydlösung (50 ccm = 1,1 g BaO) weniger Brenzkatechin als dem Verhältnis Ba: Brenzkatechin wie 1:2 entspricht, so erhält man das neutrale Bariumbrenzkatechinat. (S. 42.)

Steigert man dagegen die Menge des zugesetzten Brenzkatechins bis zu dem Verhältnis 1:3, so erhält man die oben beschriebene Verbindung III. Erhöht man den Brenzkatechinzusatz über das Mol-Verhältnis 1:6, so bekommt man ein übersaures Bariumbrenzkatechinat.

Zur Darstellung gibt man zu 100 ccm Bariumhydroxydlösung (2,2 g BaO) 11,2 g Brenzkatechin (Barium: Brenzkatechin wie 1:7). Es scheiden sich rhombische, gestreifte Plättchen aus. Diese werden rasch ein- bis zweimal mit Wasser gewaschen und dann durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Verbindung kann außerdem aus nahezu kalt gesättigter Brenzkatechinlösung ohne Veränderung umkristallisiert werden.

IV. $[Ba(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 2C_6H_4(OH)_2 . 5H_2O$.

Ber.: 20,65% Ba; 43,29 % C; 4,78% H.
Gef.: 0,1636 g Subst. ergaben 0,0568 g $BaSO_4$ = 20,43% Ba.
0,1690 g Subst. ergaben 0,0592 g $BaSO_4$ = 20,61% Ba.
0,1290 g Subst. ergaben 0,2044 g CO_2 = 43,21% C
0,1290 g Subst. ergaben 0,0548 g H_2O = 4,76% H
0,1207 g Subst. ergaben 0,1920 g CO_2 = 43,39% C
0,1207 g Subst. ergaben 0,0514 g H_2O = 4,77% H

Ebenso gelingt auch die Darstellung einer übersauren Strontiumverbindung, die in ihrer Zusammensetzung mit der Bariumverbindung IV völlig übereinstimmt. Zu ihrer Darstellung setzt man zu einer kalt gesättigten Strontiumhydroxydlösung so viel Brenzkatechin zu, daß das Mol-Verhältnis Strontium : Brenzkatechin wie 1:22 wird. Die Verbindung kristallisiert allmählich in rhombischen Plättchen aus.

V. $[Sr(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 2C_6H_4(OH)_2 . 5H_2O$.

Ber.: 14,23% Sr; 4677% C; 5,23% H.
Gef.: 0,2518 g Subst. ergaben 0,0756 g $SrSO_4$ = 14,32% Sr.
0,2308 g Subst. ergaben 0,0696 g $SrSO_4$ = 14,38% Sr.
0,1868 g Subst. ergaben 0,3258 g CO_2 = 47,56% C
0,1868 g Subst. ergaben 0,0872 g H_2O = 5,22% H
0,1460 g Subst. ergaben 0,2526 g CO_2 = 47,19% C
0,1460 g Subst. ergaben 0,0704 g H_2O = 5,39% H

Der zu hohe C-Gehalt erklärt sich wohl durch anhaftendes Brenzkatechin, da die Verbindung wegen ihrer starken Wasserlöslichkeit nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit wurde.

Die sauren Brenzkatechinate I bis III kann man als gewöhnliche saure Salze auffassen. Setzt man sie jedoch in Analogie zu den Verbindungen des Mg, Cu, Ni, Co, so kann man sie als freie Di-Brenzkatechinatosäuren der betreffenden Metalle ansehen und sie als Kompiexe schreiben, z. B. $[CaC_6H_4O_2]H_2$. Da eine Entwässerung der Substanz wegen gleichzeitigen Verlustes an Brenzkatechin nicht möglich ist, kann nicht entschieden werden, inwieweit die Wassermoleküle zum komplexen Anion gehören. Es ist daher auch nicht möglich, irgendwelche gesicherte Aussagen über die koordinative Wertigkeit des Zentralatoms in diesen Verbindungen zu machen. Wenn die Auffassung der sauren Brenzkatechinate als

Brenzkatechinatosäuren richtig ist, so müssen Alkalisalze dieser Säuren existieren. Ueber die Darstellung solcher Verbindungen wird im folgenden Abschnitt berichtet.

Die Verbindungen IV und V, das übersaure Barium- und Strontiumbrenzkatechinat, stellen eine Form dar, wie sie gerade bei Brenzkatechinverbindungen schon mehrfach beobachtet wurde. So existieren z. B. ein übersaures Natrium- und Kaliumbrenzkatechinat von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4(OH)(OK) + C_6H_4(OH)_2 + 0{,}5\,H_2O$$
$$C_6H_4(OH)(OK) + 2\,C_6H_4(OH)_2$$
$$2\,C_6H_4(OH)(ONa) + C_6H_4(OH)_2 + 8\,H_2O$$

(R. Weinland: „Komplexverbindungen", zweite Auflage 1924, S. 461.)

Die Moleküle des Brenzkatechins sind hier durch eine Nebenvalenz des Hydroxylsauerstoffatoms mit dem Alkaliatom verbunden. Die Konstitution der Verbindungen IV und V kann am besten entsprechend aufgefaßt werden. Uebrigens kann Brenzkatechin sich auch mit Metallsalzen verbinden unter Bindung eines komplexen Kations. Das Brenzkatechin übernimmt hier die Rolle des Wassers in einem Aquo-Kation (vgl. hierzu R. Weinland, B. 47, 1914, 2244).

Bei der vorliegenden Untersuchung erhielt man zufällig eine derartige Verbindung. Gibt man nämlich zu einer warmen Lösung von 100 g Calciumchlorid in 100 ccm Wasser 10 ccm einer kalt gesättigten Brenzkatechinlösung, so scheidet sich nach etwa 2tägigem Stehen eine kristallisierte Verbindung (breite Nadeln) ab, die nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier und eintägigem Trocknen über Schwefelsäure die nachfolgende Zusammensetzung ergab:

VI. $CaCl_2 . C_6H_4(OH)_2 . 2\frac{1}{2}\,H_2O$.

Ber.: 15,09% Ca; 26,65% Cl; 27,17% C; 4,15% H.
Gef.: 0,2500 g Subst. ergaben 0,0526 g CaO = 15,04% Ca.
0,2207 g Subst. ergaben 0,0476 g CaO = 15,42% Ca.
0,2500 g Subst. ergaben 0,2690 g AgCl = 26,65% Cl
0,2327 g Subst. ergaben 0,2336 g CO_2 = 27,37% C
0,2327 g Subst. ergaben 0,0942 g H_2O = 4,53% H

II. Alkalisalze von Brenzkatechinatocalciumsäuren.

Allgemeines über die Darstellung der Verbindungen.

Gibt man zu einer wässerigen Lösung von Calciumchlorid in Brenzkatechin, die auf 1 Mol Calciumchlorid 2 oder mehr Mole Brenzkatechin enthält, konzentrierte, am besten 50%ige Kalilauge, so scheidet sich zunächst ein kristalliner Niederschlag des sauren Calciumbrenzkatechinats I ab. Bei Zugabe von mehr Kalilauge geht dieser Niederschlag wieder in Lösung. Der Vorgang ist völlig analog dem Verhalten der amphoteren Metallhydroxyde gegenüber Alkalihydroxyd. Es war daher anzunehmen, daß aus diesen Lösungen Alkalisalze von Brenzkatechincalciumsäuren isoliert werden können. Sehr störend wirkt bei all diesen Versuchen, daß alkalische Brenzkatechinlösungen außerordentlich luftempfindlich sind. Schon nach wenigen Minuten tritt starke Dunkelfärbung ein. Weiterhin zeigt es sich, daß die in diesen Lösungen enthaltenen Alkalibrenzkatechinatocalceate außerordentlich leicht löslich sein müssen. Man kann daher die Abscheidung dieser Salze nur durch Verwendung eines starken Ueberschusses von Alkalihydroxyd erzwingen, indem man durch Steigerung der Alkaliionenkonzentration die außerordentliche Löslichkeit dieser Salze in Wasser stark herabsetzt. Die Abscheidung der Salze gelingt durch Zusatz von sehr viel 50%iger Lauge zu den konzentrierten Lösungen oder auch durch unmittelbare Zugabe von festem Aetzalkali. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, scheiden sich die Salze in gut kristallisierter Form ab.

Eine weitere Schwierigkeit der Darstellung ist, daß man die abfiltrierten kristallinen Fällungen nicht mit Wasser waschen kann, einmal wegen ihrer außerordentlichen Löslichkeit in Wasser, zum andern, weil bei diesem Waschen mit Wasser, wie dahingehende Versuche zeigten, die Möglichkeit und Gefahr von Umwandlung und Zersetzung besteht. Auch das Waschen mit organischen Lösungsmitteln ist nur in einzelnen Fällen möglich. Schließlich kann nach Durchführung der Arbeit festgestellt werden, daß offenbar eine ganze Reihe verschiedener Typen dieser Verbindungen existieren. Deshalb ist es nicht ganz einfach, die Versuchsbedingungen für die

Darstellung einheitlicher, definierter Verbindungen zu treffen. Zudem trügt häufig auch das mikroskopische Bild hinsichtlich der Einheitlichkeit einer solchen Kristallisation, da fast alle diese Verbindungen sich in Nadeln bis Stäbchen ausscheiden. Weitere Schwierigkeiten für die Gewinnung von für die Analyse brauchbaren Präparaten entstehen dadurch, daß schon bei den ersten Versuchen festgestellt werden mußte, daß die abgesaugten Kristalle ganz außerordentlich luftempfindlich sind und unter Umständen sich in kürzester Zeit völlig durchoxydieren. Saugt man beispielsweise ein solches mit viel Kalilauge herausgefälltes Kaliumsalz durch ein Jenenser Glasfilter ab und streicht es dann zur Entfernung der Mutterlauge auf Ton, so kann es sehr leicht geschehen, daß in kurzer Zeit die ganze Masse tiefschwarz wird, wobei gleichzeitig der Tonteller so heiß wird, daß man ihn unter Umständen kaum mehr anfassen kann. Bringt man nach dem Aufstreichen des feuchten Präparates auf den Tonteller diesen sogleich in einen Exsikkator, evakuiert sofort, füllt mit Stickstoff und wiederholt das Evakuieren und Füllen noch einmal, so bekommt man auf diese Weise schließlich ein trockenes Präparat, das verhältnismäßig wenig oxydiert ist. Gelegentlich kommt es allerdings auch hier vor, daß das vom Tonteller entfernte und gepulverte trockene Präparat sich plötzlich unter tiefer Schwarzfärbung und Erhitzung oxydiert.

Während die mit starkem Alkali herausgefällten Präparate im allgemeinen durchaus mikro-kristallin sind, gelingt es nach anderen Methoden, die Verbindungen in Form von makroskopischen zentimeterlangen Nadeln darzustellen. Diese großen Kristalle können auf Ton nur unzureichend von der Mutterlauge befreit werden. Es ist zweckmäßiger, sie zwischen Filtrierpapier unter Verwendung gehärteter Filter abzupressen. Das Filtrierpapier muß dabei in kurzen Zeitabständen mehrmals gewechselt werden.

Aus den hier geschilderten präparativen Schwierigkeiten ergibt sich ohne weiteres, daß eine völlige, quantitative Abtrennung der Mutterlauge nicht möglich ist, zumal da starke Laugen von festen Substanzen besonders schwer zu trennen sind. Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn bei der Analyse der Substanz sich stets ein gewisser Mehrgehalt an Alkali gegenüber der

berechneten Menge ergibt, z. B. statt Ca : K = 1 : 4,0 1 : 4,15. Es lag nahe, die Darstellung und Isolierung der Verbindungen unter indifferentem Gas vorzunehmen. In zahlreichen Versuchen wurde jedoch festgestellt, daß eine solche Arbeitsweise auch nicht zu dem gewünschten Ziel der völligen Entfernung der Mutterlauge unter gleichzeitiger Vermeidung der Oxydation führt. Für die Beurteilung dieser Arbeitsweise ist es vor allem wichtig, zu wissen, daß die Kristalle, solange noch Mutterlauge vorhanden ist, keinerlei Oxydation erleiden. Erst wenn die Mutterlauge durch den Ton oder das Filtrierpapier weitgehend aufgenommen ist, beobachtet man die allmähliche Dunkelfärbung der Kristalle infolge Oxydation. Vorher sind sie völlig farblos. Alle diese Manipulationen lassen sich aber nicht unter völligem Luftausschluß durchführen.

Analysenmethoden.

Obgleich sämtliche Salze in Wasser löslich sind, besonders leicht unter Zusatz von etwas Säure, so zeigte sich doch, daß eine Zerstörung des Brenzkatechins vor der Bestimmung des Kaliums und Calciums erforderlich war. Auf Grund zahlreicher Versuche erwies sich nachfolgende Methode als besonders geeignet und in verhältnismäßig kurzer Zeit durchführbar: Zur Calciumbestimmung wird die Substanz in einem kleinen Rundkolben nach Zugabe von 10 ccm Perhydrol etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei bekommt man eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung. Nunmehr setzt man 5 ccm verdünnte Ammoniaklösung hinzu und erwärmt ungefähr 20 Minuten, bis das überschüssige Perhydrol vollständig zersetzt ist. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und das Calcium in einem Becherglas mit Ammoniumoxalat und Ammoniak als Calciumoxalat gefällt. Nach 2stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag durch einen Buwa-Filtrierapparat auf ein kleines Membranfilter abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und von dem Membranfilter in einen Erlenmeyer gespritzt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird mit n/20 $KMnO_4$ titriert.

Im Filtrat kann man dann das Alkali als Alkalisulfat bestimmen. Um jedoch die analytischen Werte für Alkali und Calcium möglichst gleichzeitig zu bekommen, ist es praktischer, mit einer zweiten Einwage die Alkali-

bestimmung durchzuführen. Man bestimmt die Summe der Sulfate, indem man die Substanz im Platintiegel erst mit 1–2 ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasser- und dann auf dem Sandbade bis zur Trockne eindampft, durchglüht und dann nochmals mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abraucht. Das gesuchte Alkalisulfat ergibt sich dann als Differenz unter Zugrundelegung des durch die Titration gefundenen Calciumwertes (Mittelwert) zur Berechnung des in der Summe der Sulfate enthaltenen $CaSO_4$. Für die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurde die Einwage im Schiffchen mit einem Gemisch aus Kupferoxyd, Mennige, Kaliumbichromat gut durchmischt.

Soweit Wasserbestimmungen durchgeführt wurden, geschah dies durch Erhitzen im indifferenten Gasstrom auf Temperaturen von 150—200°, da es sich gezeigt hatte, daß das Kristallwasser nur schwer ganz zu entfernen ist.

Nachfolgend wird nunmehr die Darstellung und Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen angegeben. Neben Salzen einer Di- und Tri-Brenzkatechinatocalciumsäure wurde auch noch eine Reihe anderer Verbindungen sichergestellt, die als Zwischenglieder zwischen den einfachen Formen der Brenzkatechincalciumsäuren bezw. deren Alkalisalze anzusehen sind. Die Verbindungen sind in der Weise geordnet, daß das Verhältnis Calcium : Brenzkatechin ansteigt von 1:1,875 bis zu 1:3,5.

Darstellungen und Analysen der einzelnen Verbindungen.

Calcium : Brenzkatechin = 1 : 1,875.

a) 3,6 g $Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$ und 8,4 g Brenzkatechin (Calcium : Brenzkatechin wie 1:4,75) werden in 10,5 ccm Wasser heiß gelöst. Bei Zugabe von 15 ccm 50%iger Kalilauge tritt erst Fällung, dann Wiederauflösung ein. Aus der auf 20° abgekühlten Lösung scheidet sich nach Zugabe von 75 ccm 50%iger Kalilauge allmählich eine feine Kristallisation ab (Kratzen!). Unter dem Mikroskop sieht man rhombische, sechseckige Plättchen mit sämtlichen Uebergangsformen. Das Präparat wird zweimal mit Alkohol und zweimal mit Aether gewaschen und anschließend zwischen Filtrierpapier kurz abgepreßt.

b) 6 g $Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$ und 21 g Brenzkatechin (Calcium : Brenzkatechin wie 1:8) werden in 20 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 35 ccm einer Kalilauge zugesetzt, die durch Mischung gleicher Volumina 50%iger Kalilauge und Wasser hergestellt war. Nach Abkühlung auf 35° werden 100 ccm 50%iger Kalilauge zugegeben. In einem kleinen Teil wird durch Reiben mit einem Glasstab Kristallisation eingeleitet und durch Zugabe dieser Kristalle in der Lösung die Kristallisation ausgelöst (Kristallform wie unter a)). Ein Teil wird mit Alkohol und Aether ausgewaschen (b_1), die andere Hälfte (b_2) mit Mutterlauge, die mit Wasser im Verhältnis Wasser : Mutterlauge wie 2:1 verdünnt war, dann abgepreßt. Beim ersten Wechseln des Filtrierpapiers wurde Dunkelfärbung unter Erwärmung der Substanz beobachtet.

c) 12 g $Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$ und 35 g Brenzkatechin (Calcium: Brenzkatechin wie 1:6) werden in 300 ccm Wasser heiß gelöst, abgekühlt und mit 45 ccm Kalilauge versetzt (aus 50%iger Kalilauge hergestellt durch Verdünnen mit Wasser auf 1:1). Dann werden noch etwa 20 ccm 50%iger Kalilauge zugegeben bis zur völligen Lösung des ersten Niederschlages. Zu der handwarmen Lösung werden 150 ccm 50%iger Kalilauge gegeben und wiederum Impfkristalle herausgekratzt. Nach drei Stunden wird die grobe Kristallisation (rhombisch sechseckige Plättchen) abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen, abgepreßt und an der Luft getrocknet.

Nach den Analysen ergab sich die Formel:

$$8\ Ca(C_6H_4O_2) . 7\ K_2(C_6H_4O_2) . 28\ H_2O.$$
$$Ca : K : C : H = 1 : 1{,}75 : 11{,}25 : 14{,}5.$$

Ber.: Ca = 10,72%; K = 18,39%; C = 36,10%; H = 3,88%.

Gef.: a) 0,2560 g Subst. ergaben 27,22 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,65% Ca
0,3039 g Subst. ergaben 0,2377 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 18,86% K
0,1488 g Subst. ergaben 0,1988 g CO_2 = 36,44% C
0,0564 g H_2O = 4,65% H

b_1) 0,3474 g Subst. ergaben 36,15 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,43% Ca
0,3382 g Subst. ergaben 35,81 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,61% Ca
0,3112 g Subst. ergaben 0,2388 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 18,39% K

b_2) 0,2272 g Subst. ergaben 23,53 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,36% Ca
0,2284 g Subst. ergaben 23,28 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,31% Ca
0,2846 g Subst. ergaben 0,2144 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 18,12% K
0,3374 g Subst. ergaben 0,2546 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 18,17% K
0,1372 g Subst. ergaben 0,1750 g CO_2 = 34,79% C
0,0464 g H_2O = 3,78% H
c) 0,3145 g Subst. ergaben 31,71 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,07% Ca
0,1836 g Subst. ergaben 0,1360 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 17,89% K
0,2878 g Subst. ergaben 0,2128 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 17,88% K
0,1534 g Subst. ergaben 0,1826 g CO_2 = 32,46% C
0,0515 g H_2O = 3,76% H

Verhältniszahlen:

Theor.: Ca: K: C: H = 1: 1,75: 11,25: 14,5
a) Ca: K: C: H = 1: 1,82: 11,4: 15,8
b_1) Ca: K: C: H = 1: 1,79: —; —
b_2) Ca: K: C: H = 1: 1,78: 10,77: 14,83

Zu der Verbrennung der Substanz c) sei bemerkt, daß diese nicht gleichzeitig mit der Ca- und K-Bestimmung durchgeführt wurde, sondern erst später. In der Zwischenzeit hatte sich das Präparat tiefschwarz gefärbt, ein deutliches Zeichen der Oxydation. Dadurch erklärt sich auch der etwas zu niedere Wert. Im übrigen zeigen die Verhältniszahlen sehr gute Uebereinstimmung, obwohl die verschiedenen Präparate aus Lösungen verschiedener Zusammensetzung dargestellt sind. Dies führt zu dem Schluß, daß das Verhältnis Ca : K : Brenzkatechin = 1: 1,75: 1,875 wirklich einer definierten Verbindung entspricht. Etwas fraglich scheint lediglich der Kristallwassergehalt. Offenbar existieren von dieser Verbindung wie auch von den nachfolgend noch beschriebenen mehrere Hydrate, von denen man das eine oder andere unter fast gleichen Versuchsbedingungen erhält. Multipliziert man das obige Verhältnis mit 8 durch, so erhält man Ca: K: Brenzkatechin = 8: 14: 15. Als mögliche Konstitutionsformel (siehe darüber später) sei angegeben:

VII. $6\,[Ca(C_6H_4O_2)_2]\,K_2 + [Ca_2(C_6H_4O_2)_3]\,K_2 + 28\,H_2O$.

Calcium: Brenzkatechin = 1:2.

Diesem Verhältnis entspricht die Verbindung
$[Ca(C_6H_4O_2)_2 \cdot 2\,H_2O$ bezw. $4\,H_2O$,
das ist das Kaliumsalz der Di-Brenzkatechinatocalciumsäure. Es sei von vornherein darauf aufmerksam gemacht, daß man sehr leicht statt dieser die Verbindung VII bekommen kann. Die Existenzbedingungen dieser Verbindungen sind offenbar gleich, so daß man häufig aus Ansätzen, die VIII liefern sollen, die Verbindung VII bekommt. Auch der Kristallhabitus ist so ähnlich, daß eine Entscheidung durch das Mikroskop nicht möglich ist. Es muß aber darauf verwiesen werden, daß die vielen analysierten Präparate entweder das Verhältnis Ca : K = 1:1,75 — 1,85 oder 1:2,05 — 2,15 ergaben. Dazwischen liegende Verhältnisse, wie etwa 1:1,9, wurden in keinem Falle gefunden, so daß die Individualität der beiden Verbindungen sichergestellt erscheint und offenbar auch keine Mischkristallbildung möglich ist.

Darstellung des Di-Hydrats.

a) 40 ccm einer Calciumacetat-Brenzkatechinlösung (hergestellt aus 40 g Calciumacetat und 140 g Brenzkatechin in 150 ccm Wasser) werden kalt bis zur völligen Auflösung des anfänglichen Niederschlages mit hochkonzentrierter Kalilauge (42 ccm einer 50%igen Kalilauge, bei der vorher auf 50 ccm 12 g festes KOH zugesetzt wurden) versetzt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich glitzernde Kristalle ab, bei Zusatz von weiteren 50 ccm 50%iger Kalilauge fällt ein heller Kristallbrei aus. Dieser wird abgesaugt, nicht gewaschen, auf Ton über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

b) 12 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ und 28 g Brenzkatechin werden in 35 ccm Wasser warm gelöst. Nach Zugabe von 90 ccm einer KOH-Lösung, die aus einer konz. KOH-Lösung (400 g KOH, 300 ccm Wasser) durch Verdünnen mit Wasser 1:1 hergestellt war, wird die klare Lösung mit 150 ccm 50%iger Kalilauge gefällt. Das in Plättchen auskristallisierte Salz wird auf Ton über Schwefelsäure getrocknet.

c) Die Darstellung von b) wird wiederholt; statt 90 ccm der verdünnteren Kalilauge werden nur 50 ccm zugegeben. Die Lösung wird vor der Ausfällung etwas gekühlt.

VIIIa. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 \cdot 2H_2O$.

Ber.: Ca = 10,81%; K = 21,08%; H_2O = 9,73%.
Gef:
a) 0,2638 g Subst. erg. 27,38 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,40% Ca
0,2543 g Subst. erg. 26,55 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,46% Ca
0,1928 g Subst. erg. 0,1638 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 22,20% K
b) 0,2086 g Subst. erg. 22,75 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,92% Ca
0,2932 g Subst. erg. 31,86 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,89% Ca
0,2462 g Subst. erg. 0,2160 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 22,77% K
0,9052 g Subst. verl. 0,0812 g H_2O = 8,97% H_2O
c) 0,1872 g Subst. erg. 20,56 ccm n/20 $KMnO_4$ = 11,00% Ca
0,2554 g Subst. erg. 27,77 ccm n/20 $KMnO_4$ = 10,90% Ca
0,2686 g Subst. erg. 0,2312 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 21,92% K
0,2856 g Subst. erg. 0,2462 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 22,02% K
0,8356 g Subst. verl. 0,0944 g H_2O = 8,96% H_2O
Verhältniszahlen: Ca : K a) = 1:2,19,
b) = 1:2,14,
c) = 1:2,05.

Der wechselnde Ueberschuß über das theoretische Verhältnis Ca : K = 1:2,0 erklärt sich durch die mehr oder weniger weitgehende Entfernung der anhaftenden KOH beim Trocknen auf dem Tonteller.

Darstellung des Tetra-Hydrats.

a) 40 ccm Calciumacetat-Brenzkatechinlösung (hergestellt aus 40 g Calciumacetat, 140 g Brenzkatechin und 150 ccm Wasser) werden heiß mit 50 ccm Kalilauge (400 g KOH, 300 ccm H_2O) versetzt. Dabei tritt Fällung ein. Es wird nunmehr zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus dem in dem Eisschranke stehenden Filtrat scheiden sich nach drei Tagen Kristalle aus.

b) 24 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und 56 g Brenzkatechin werden in 70 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 100 ccm verdünnte Kalilauge unter Rühren und starker Kühlung (Kalilauge: Lösung aus 400 g KOH, 300 ccm Wasser, mit Wasser 1:1 verdünnt). Nach Zugabe von 25 ccm der konzentrierten Kalilauge wird filtriert, dann fällt man aus dieser Lösung durch Zusetzen

von 300 ccm der konz. Kalilauge die Verbindung in Form gut ausgebildeter sechseckiger Plättchen aus. Das auf dem Tonteller im Vakuum getrocknete Präparat wird an der Luft warm unter Dunkelfärbung.

c) Eine Auflösung von 8 g Calciumacetat, 25 g Brenzkatechin und 40 ccm Wasser wird mit 40 ccm konz. Kalilauge versetzt. Die Lösung wird dann auf 10° abgekühlt und mit 80 ccm konz. Kalilauge bei einer Temperatur von 12° gefällt. Die Fällung besteht aus stäbchenförmigen, sechseckigen Plättchen. Nach dem Absaugen wird mit 40 ccm einer Lösung aus 20 ccm 50%iger KOH, 15 ccm Wasser und 5 g Brenzkatechin gewaschen. Dabei tritt ein starker Verlust an Substanz ein. Das mikroskopische Bild ändert sich jedoch nicht. Das Präparat wurde auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

VIIIb. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 \cdot 4H_2O$.

Ber.: Ca = 9,87%; K = 19,25%; H_2O = 17,73%.
Gef.:
a) 0,2088 g Subst. erg. 20,76 ccm n/20 $KMnO_4$ = 9,73% Ca
0,2286 g Subst. erg. 21,92 ccm n/20 $KMnO_4$ = 9,61% Ca
0,2736 g Subst. erg. 0,2100 g $CaSO_4+K_2SO_4$ = 19,76% K
0,2446 g Subst. erg. 0,1882 g $CaSO_4+K_2SO_4$ = 19,78% K
0,6754 g Subst. verl. 0,1086 g H_2O = 16,45% H_2O
b) 0,3036 g Subst. erg. 28,94 ccm n/20 $KMnO_4$ = 9,55% Ca
0,3138 g Subst. erg. 29,87 ccm n/20 $KMnO_4$ = 9,53% Ca
0,2278 g Subst. erg. 0,1752 g $CaSO_4+K_2SO_4$ = 19,98% K
0,2554 g Subst. erg. 0,1972 g $CaSO_4+K_2SO_4$ = 20,12% K
0,7740 g Subst. verl. 0,1358 g H_2O = 17,55% H_2O
c) 0,2874 g Subst. erg. 27,57 ccm n/20 $KMnO_4$ = 9,61% Ca
0,2800 g Subst. erg. 27,18 ccm n/20 $KMnO_4$ = 9,72% Ca
0,2188 g Subst. erg. 0,1666 g $CaSO_4+K_2SO_4$ = 19,52% K
Verhältniszahlen: Ca : K a) = 1:2,08,
b) = 1:2,16,
c) = 1:2,08.

Calcium: Brenzkatechin = 1:2,5.

a) Kaliumsalz.

5,4 g $CaCl_2$ werden aus wenig Wasser als $Ca(OH)_2$ mit Lauge gefällt. Eine Lösung aus diesem gefällten $Ca(OH)_2$, 24,4 g Brenzkatechin, 50 ccm H_2O und 60 ccm

kalt gesättigter Kalilauge scheidet im Vakuumexsikkator nach 10 Tagen sehr schöne einheitliche Kristalle ab. Das Salz wird abgesaugt, zwischen Filtrierpapier gepreßt und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet.

IX. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 + [Ca(C_6H_4O_2)_3]K_4 + 10H_2O$.

Ber.: Ca = 7,74%; K = 22,67%; C = 34,78%; H = 3,90%.
Gef.:

0,5318 g Subst. erg. 0,0560 g CaO = 7,52% Ca
0,5614 g Subst. erg. 0,0594 g CaO = 7,56% Ca
0,5318 g Subst. erg. 0,2785 g $CaSO_4 + K_2SO_4$ = 23,50% K
0,1794 g Subst. erg. 0,2264 g CO_2 = 34,43% C
0,0634 g H_2O = 3,95% H

b) Natriumsalz.

1,9 g $CaCl_2$ und 13 g Brenzkatechin werden in 15 ccm Wasser heiß gelöst und die Lösung dann gekühlt. Man gibt 15 ccm 50%iger Natronlauge dazu. Dabei erhitzt sich die Lösung. Bei einer Temperatur von 60° versetzt man sie mit 15 ccm 50%iger NaOH von Zimmertemperatur. Es entsteht sofort eine Fällung von feinen Würfelchen. Diese wird gleich abfiltriert, da auf dem Objektträger bei längerem Stehen ein Uebergang zu Stäbchen zu beobachten ist. Bei der Filtration wurde darum besonders darauf geachtet, daß das Präparat noch bis zum Schluß aus reinen Würfelchen bestand. Die abfiltrierte zähe und schmierige Masse wird auf Ton unter Stickstoff über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Beschaffenheit dieser Substanz ist es nicht verwunderlich, daß die Abtrennung der Mutterlauge auf dem Tonteller nur unvollkommen gelang. (vgl. Analyse!).

X. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]Na_2 + [Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + 24H_2O$.

Ber.: Ca = 6,73%; Na = 11,59%; C = 30,24%; H = 5,59%.
Gef.:

0,2662 g Subst. erg. 18,25 ccm n/20 $KMnO_4$ = 6,87% Ca
0,2849 g Subst. erg. 19,13 ccm n/20 $KMnO_4$ = 6,73% Ca
0,2264 g Subst. erg. 0,1434 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 13,03% Na
0,2229 g Subst. erg. 0,1407 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 12,96% Na
0,1321 g Subst. erg. 0,1409 g CO_2 + 29,09% C
0,0637 g H_2O + 5,40% H

Calcium: Brenzkatechin = 1 : 3.

Kalium-Tri-Brenzkatechinatocalceat.

4,5 g $CaCl_2$ und 24,4 g Brenzkatechin werden in 50 ccm Wasser gelöst und 50 ccm 50%iger Kalilauge hinzugegeben. Die alkalische Lösung gibt man dann in eine Kristallisierschale, deren Boden zuvor vollständig mit Stangen-Aetzkali bedeckt wurde. Die Kristallisierschale wird darauf in einen Exsikkator gebracht, den man entweder evakuiert oder mit Stickstoff füllt. Jedenfalls muß für Abwesenheit von Luftsauerstoff gesorgt werden. Im Verlauf weniger Tage scheidet sich über dem festen Aetzkali, das zum größten Teile in Lösung geht, eine dichte, verfilzte Schicht von bis zu 1 cm langen Nadeln ab. Man kann diese Decke von Kristallnadeln direkt abheben und bringt sie nun am besten in eine Porzellannutsche, ohne in diese vorher ein Papierfilter einzulegen. Sind die Nadeln kleiner, so verwendet man zum Filtrieren einen möglichst weitporigen Glasfiltertiegel. Die in der Kristallisierschale verbliebene Mutterlauge wird nun gesondert durch einen engen Glasfiltertiegel filtriert und das Filtrat verwendet man als Waschflüssigkeit für die Kristallnadeln. Man saugt möglichst scharf ab, preßt mehrmals zwischen Filtrierpapier und trocknet schließlich auf einem Tonteller unter Stickstoff.

XI. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]K_4 . 6H_2O$.

Ber.: Ca = 6,38%; K = 24,88%; C = 34,36%; H = 3,85%.
Gef.: 1,1745 g Subst. erg. 0,1060 g CaO = 6,45% Ca
0,6630 g Subst. erg. 0,0594 g CaO = 6,40% Ca
0,5651 g Subst. erg. 0,0490 g CaO = 6,20% Ca
0,1315 g Subst. erg. 0,1635 g CO_2 = 33,91% C
0,0442 g H_2O = 3,76% H
0,6630 g Subst. erg. 0,3714 g K_2SO_4 = 25,14% K
0,5661 g Subst. erg. 0,3179 g K_2SO_4 = 25,24% K

Offenbar existiert von dem Kalium-Tri-Brenzkatechinatocalceat außer dem 6-Hydrat noch ein höheres Hydrat. Wenn man nämlich eine Lösung von 8 g Calciumacetat, 25 g Brenzkatechin, 30 ccm Wasser und 40 ccm 50%iger Kalilauge auf 0° abkühlt und dann 75 ccm 50%iger Kalilauge zugibt (8°), so erhält man eine kri-

stalline Fällung. Für Calcium wurde gefunden 5,72%; für Kalium 23,74%; daraus errechnet sich das Verhältnis Ca : K = 1:4,25. Berechnet man aus dem Calciumwert das Molekulargewicht, so ergibt sich aus diesem, daß die kristalline Fällung offensichtlich ein 10-Hydrat der Verbindung Kalium-Tri-Brenzkatechinatocalceat darstellt.

Natrium-Tri-Brenzkatechinatocalceat.

a) 8-Hydrat.

Zu einer Lösung von 5,4 g $CaCl_2$ und 24,4 g Brenzkatechin in 40 ccm Wasser gibt man 40 ccm 50%iger Natronlauge. Die klare Lösung wurde in einer Kristallisierschale in den Exsikkator gebracht, dieser evakuiert, mit Stickstoff gefüllt und wieder evakuiert. Schon im Verlaufe einer Stunde schied sich das Salz in Gestalt feiner Nadeln ab. Nach dem Absaugen wird auf Ton über Schwefelsäure getrocknet. Bei einem andern Ansatz, bei dem lediglich das $CaCl_2$ vorher zu $Ca(OH)_2$ umgefällt wurde, erfolgte erst nach 10tägigem Stehen im Exsikkator eine ausreichende Kristallabscheidung.

XII. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 . 8H_2O$.

Ber.: Ca = 6,67%; Na = 15,32%; C = 35,98%; H = 4,70%.
Gef.: 0,2648 g Subst. erg. 0,0246 g CaO = 6,62% Ca
0,2564 g Subst. erg. 0,0257 g CaO = 6,75% Ca
0,2722 g Subst. erg. 0,0252 g CaO = 6,62% Ca
0,1126 g Subst. erg. 0,0794 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 15,53% Na
0,0944 g Subst. erg. 0,0674 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 15,64% Na
0,1182 g Subst. erg. 0,0837 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 15,61% Na
0,1210 g Subst. erg. 0,1573 g CO_2 = 35,45% C
0,0550 g H_2O = 5,08% H
0,2055 g Subst. erg. 0,2704 g CO_2 = 35,89% C
0,0948 g H_2O = 5,16% H
0,1066 g Subst. erg. 0,1408 g CO_2 = 36,02% C

b) 12-Hydrat.

8,1 g $CaCl_2$ und 36,6 g Brenzkatechin werden in 60 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit 60 ccm 50%iger Natronlauge versetzt. Die so erhaltene Lösung blieb über Nacht im Eisschrank im mit Stickstoff gefüllten Exsikkator stehen. Dabei schieden sich sehr feine lange Nadeln ab, die abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure unter Stickstoff getrocknet wurden.

Man erhält das Salz auch, wenn man ähnlich wie beim Kaliumsalz die konz. alkalische Calciumbrenzkatechinlösung auf Aetznatronstangen gießt und die nach einiger Zeit sich bildende Schicht von Kristallnadeln ebenso wie dort angegeben isoliert.

Endlich läßt sich das Salz auch unter starker Kühlung mit 50%iger Natronlauge direkt mikrokristallin ausfällen. Allerdings macht bei diesen feinen Fällungen die Entfernung der anhaftenden Lauge größere Schwierigkeiten.

XIII. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + 12H_2O$.

Ber.: Ca = 5,96% Na = 13,68%; C = 32,13%; H = 5,39%.
Gef.: 0,7248 g Subst. erg. 0,0604 g CaO = 5,95% Ca
0,3123 g Na_2SO_4 = 13,95% Na
0,2494 g Subst. erg. 0,0202 g CaO = 5,78% Ca
0,3038 g Subst. erg. 0,0252 g CaO = 5,92% Ca
0,1700 g Subst. erg. 0,1112 g Na_2SO_4 = 14,68% Na
mit NaOH gefällt:
0,1966 g Subst. erg. 0,0158 g CaO = 5,87% Ca
0,2036 g Subst. erg. 0,0172 g CaO = 6,03% Ca
0,1498 g Subst. erg. 0,0994 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 14,96% Na
0,1202 g Subst. erg. 0,1404 g CO_2 = 31,86% C

Natrium-Di-Brenzkatechinatocarbonato-calceat.

2,8 g $CaCl_2$ wird in wenig Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Na_2CO_3 heiß gefällt. Man läßt absitzen und dekantiert mehrfach mit

Wasser. Dann schlämmt man das frisch gefällte Calciumkarbonat in insgesamt 30 ccm Wasser auf, gibt 28 g Brenzkatechin und 50 ccm 50%iger Natronlauge zu und schüttelt das Gemisch etwa 14 Stunden. Es findet vollständige Umsetzung zu einem einheitlichen kristallinen Körper statt. Dieser wird abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung enthält, wie die Analyse zeigt, auf 1 Ca $1CO_2$. Es liegt also ein gemischtes komplexes Kation vor.

XIV. $\left[Ca \begin{matrix} CO_3 \\ (C_6H_4O_2)_2 \end{matrix}\right] Na_{3,5} H_{0,5} + 7\frac{1}{2} H_2O$.

Ber.: Ca = 7,53%; Na = 15,13%; C = 29,32%; CO_2 = 8,26%.
Gef.: 0,2522 g Subst. erg. 18,51 ccm n/20 $KMnO_4$
= 7,35% Ca
0,1980 g Subst. erg. 14,85 ccm n/20 $KMnO_4$
= 7,51% Ca
0,2000 g Subst. erg. 0,1490 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 15,95% Na
0,2218 g Subst. erg. 0,1655 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 15,99% Na
0,6657 g Subst. erg. 0,0552 g CO_2 = 8,29% CO_2
0,1686 g Subst. erg. 0,1780 g CO_2 = 28,80% C
0,6785 g Subst. verl. 0,1450 g H_2O = 21,37% H_2O
bei 150—160°.

Dies entspricht $6\frac{1}{2}$ Mol H_2O (ber. für $6\frac{1}{2}$ Mol = 21,99% H_2O). Die Substanz enthält auch hier noch wie stets etwas anhaftendes NaOH. Dadurch erklärt sich, daß alle gefundenen Werte etwas unter dem theoretischen liegen. — Der CO_2-Gehalt der Substanz wurde durch Zersetzung mit Salzsäure im Bunsen'schen Apparat bestimmt.

Brenzkatechinatoverbindungen des Ca mit dem Verhältnis Ca : Na = 1:5.

Im folgenden wird über die Darstellung gut kristallisierender Körper berichtet, bei denen die Analyse das Atomverhältnis Ca : Na = 1:5 ergab und zwar wurden derartige Kristalle nach drei voneinander völlig verschiedenen Darstellungsmethoden erhalten.

a) Schüttelt man ein Gemisch von 12 g $Ca(NO_3)_2 4H_2O$ mit 28 g Brenzkatechin, 30 ccm Wasser und 50 ccm 50%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10—12 Stunden, so erhält man eine einheitliche Kristallisation mit dem Atomverhältnis Ca : Na = 1:4,22, also ein Tetra-Natriumbrenzkatechinatocalceat. Der gegenüber der Theorie vorhandene Ueberschuß an Natrium (0,2 Gramm-Atom) erklärt sich auch hier mit Sicherheit durch die nicht völlige Entfernung der sehr stark NaOH-haltigen Mutterlauge. (Ueber diese Schüttelversuche siehe S. 33). Nunmehr löst man die Hälfte der Ausbeute des Schüttelansatzes nach dem Absaugen der Mutterlauge, aber ohne weiteres Trocknen, in einer heißen Lösung von 6 g NaOH, 2,5 g Brenzkatechin in 40 ccm Wasser. Beim Abfiltrieren bleibt nur ein sehr geringer Rückstand. Aus dem Filtrat scheidet sich in der Kristallisierschale über Schwefelsäure im Vakuum eine einheitliche Kristallisation ab. Die Analyse ergibt Ca : Na = 1:5,19.

Gef.: 0,3084 g Subst. erg. 17,32 ccm n/20 $KMnO_4$ = 5,63% Ca
0,3170 g Subst. erg. 18,32 ccm n/20 $KMnO_4$ = 5,79% Ca
0,2000 g Subst. erg. 0,1438 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 17,00% Na
0,2688 g Subst. erg. 0,1936 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 17,03% Na

Bei einem anderen Umkristallisationsversuche wurde die Hälfte des Schüttelproduktes aus 60 ccm einer alkalischen Brenzkatechinlösung bei 85° umkristallisiert. Die alkalische Brenzkatechinlösung wurde hergestellt aus 80 g NaOH, 20 g Brenzkatechin und 100 ccm Wasser. Das halbe Schüttelprodukt war die Hälfte eines über Nacht angesetzten Schüttelversuches mit 10 g Calciumacetat, 35 g Brenzkatechin, 38 ccm Wasser und 62 ccm 50%iger Natronlauge, und wurde nach dem Abfiltrieren sofort feucht weiterverarbeitet. Beim Umkristallisieren unter den angegebenen Bedingungen mußte von einem kleinen Rückstand abfiltriert werden. Aus dem Filtrat schied sich nach kurzer Zeit eine Kristallisation ab mit dem Verhältnis Ca : Na = 1:5,25.

Gef.: 0,1572 g Subst. erg. 9,65 ccm n/20 $KMnO_4$
= 6,14% Ca
0,1976 g Subst. erg. 11,79 ccm n/20 $KMnO_4$
= 5,98% Ca
0,2269 g Subst. erg. 0,1750 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 18,31% Na
0,2104 g Subst. erg. 0,1616 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 18,21% Na

b) Kocht man 24 g des getrockneten sauren Calciumbrenzkatechinats (I) und 36 g Brenzkatechin mit 60 ccm H_2O und 100 ccm 50%iger Natronlauge etwa 1 Stunde am Rückflußkühler, filtriert sofort durch eine Glasfilternutsche von einem erheblichen Rückstand ab, so kristallisieren über Nacht aus diesem Filtrat sehr schöne Nadeln aus. Die Analyse ergibt: Ca : Na = 1:5,09.

Gef.: 0,1700 g Subst. erg. 9,79 ccm n/20 $KMnO_4$
= 5,77% Ca
0,2090 g Subst. erg. 11,84 ccm n/20 $KMnO_4$
= 5,68% Ca
0,2000 g Subst. erg. 0,1428 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 16,82% Na
0,1347 g Subst. erg. 0,0953 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 16,61% Na

c) Die Hälfte des unter b) angegebenen Ansatzes wird bei gewöhnlicher Temperatur 5 Stunden in geschlossener Flasche geschüttelt. Das Schüttelprodukt sieht völlig einheitlich aus und liefert bei der Analyse das Verhältnis Ca : Na = 1:5,05. Alle diese Präparate wurden, wie schon früher beschrieben, auf Ton über Schwefelsäure im Vakuum von der Mutterlauge befreit und getrocknet. Das hier beschriebene Präparat wurde allerdings beim Herausnehmen an die Luft unter starker Erwärmung sofort schwarz. Dadurch erklärt sich jedenfalls, daß die angeführten absoluten Werte für Ca und Na wesentlich niederer sind als die unter a) und b) aufgeführten.

Gef.: 0,1978 g Subst. erg. 10,38 ccm n/20 $KMnO_4$
= 5,26% Ca
0,2200 g Subst. erg. 11,79 ccm n/20 $KMnO_4$
= 5,37% Ca
0,2414 g Subst. erg. 0,1586 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 15,44% Na
0,1954 g Subst. erg. 0,1282 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$
= 15,39% Na

Bemerkenswert ist, daß bei einer Wiederholung des Versuches unter genauer Einhaltung der Bedingungen, nur mit dem Unterschiede, daß statt 5 Stunden 14 Stunden geschüttelt wurde, das Präparat das Atomverhältnis 1:4,25 zeigte. Gef.: 6,09; 5,81% Ca und 14,58; 14,47% Na.

d) Der unter b) beschriebene Versuch wurde wiederholt unter Anwendung von 40 statt 60 ccm Wasser. Nach 1½stündigem Kochen wurde filtriert und das Filtrat über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am andern Tag waren große Nadeln auskristallisiert. Die Analyse der Nadeln nach dem Trocknen auf Ton über Schwefelsäure unter Stickstoff ergab:

Gef.: 0,2621 g Subst. erg. 13,42 ccm n/20 $KMnO_4$ = 5,13% Ca
0,3054 g Subst. erg. 15,49 ccm n/20 $KMnO_4$ = 5,08% Ca
0,3194 g Subst. erg. 0,1943 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 14,07% Na
0,2792 g Subst. erg. 0,1696 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 14,04% Na
0,1590 g Subst. erg. 0,1750 g CO_2 = 31,63% C
0,0804 g H_2O = 5,96% H

Es errechnet sich das Verhältnis Ca : Na : C : H = 1:4,79:20,67:46,4, d. h. auf 1 Ca kommen 4,75 Na und 3½ Brenzkatechin. Als wahrscheinlichste Formel der Verbindung ergibt sich:

XV. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + [Ca(C_6H_4O_2)_4]Na_{5,5}H_{0,5} + 28H_2O$

Ber.: Ca = 5,14%; Na = 14,03%; C = 32,34%; H = 5,43%

Es ist bemerkenswert, daß die geringen Abweichungen in der Darstellung zwischen Präparat d) und b) bereits eine gewisse Variation im Verhältnis Ca : Na liefern. Daß der absolute Wert für Ca bei d) wesentlich niederer als bei b) und dadurch das Molekulargewicht von d) größer als b) ist, erklärt sich zweifellos durch die Existenz verschiedener Hydrate. d) (das wasserreichere) kristallisiert auch bei tieferer Temperatur als b). Die Durchführung der Gesamtanalyse des Präparates d) (XV) gibt gleichzeitig Aufschluß über die Zusammensetzungen der Verbindungen mit dem Verhältnis Ca : Na = 1:5, deren Analysen nicht vollständig durchgeführt wurden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Verbindungen als Doppelverbindungen von Tetra-Natrium-tri-Brenzkatechi-

natocalceat und Hexa-Natrium-Tri-brenzkatechinatocalceat anzusehen sind. Die Verbindung XV unterscheidet sich nur dadurch, daß nicht sämtliche Wasserstoffatome dieser Säure durch Na ersetzt sind.

Nachtrag zur Darstellung dieser Verbindungen.

a) Schüttelversuche.

Die auf S. 28 angegebene Methode zur Darstellung der Verbindung XIII ist nicht sonderlich geeignet zur Gewinnung großer Mengen, wie man sie zur Umkristallisation bei der großen Löslichkeit benötigt. Es zeigte sich, daß man durch einfaches Zusammengeben der Komponenten ebenfalls die Verbindung bekommt, allerdings weniger rein und sehr viel feiner kristallin und daher macht auch die Entfernung der Mutterlauge größere Schwierigkeiten. Man stellt zunächst unter Erwärmung eine Lösung des Calciumsalzes mit Brenzkatechin in Wasser her und gibt dann Natronlauge zu. Dabei entsteht eine Fällung so, daß fast die ganze Masse erstarrt. Nach einiger Zeit wird das System dünnflüssiger. Um ein einheitliches Produkt zu bekommen, wurde der Ansatz jeweils über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Wie die nachfolgenden Analysen zeigen, bekommt man Verbindung XIII, das 12-Hydrat. Im folgenden seien einige Beispiele angeführt.

Ansatz: 32 g Calciumacetat, 112 g Brenzkatechin, 120 ccm Wasser, 200 ccm 50%iger Natronlauge.

Analyse der auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,2298 g Subst. erg. 13,89 ccm n/20 $KMnO_4$ = 6,05% Ca
0,2684 g Subst. erg. 16,22 ccm n/20 $KMnO_4$ = 6,06% Ca
0,2306 g Subst. erg. 0,1570 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 15,39% Na
0,2414 g Subst. erg. 0,1636 g $CaSO_4 + Na_2SO_4$ = 15,29% Na

Ca : Na = 1 : 4,41.

Ansatz: 12 g Calciumbrenzkatechinat, 36 g Brenzkatechin, 60 ccm H_2O und 100 ccm 50%iger Natronlauge.

Analyse:
0,2411 g Subst. erg. 14,67 ccm n/20 $KMnO_4$ = 6,09% Ca
0,3150 g Subst. erg. 18,27 ccm n/20 $KMnO_4$ = 5,81% Ca
0,1952 g Subst. erg. 0,1274 g $CaSO_4$+Na_2SO_4 = 14,58% Na
0,2198 g Subst. erg. 0,1426 g $CaSO_4$+Na_2SO_4 = 14,47% Na
Ca : Na = 1:4,25.

Ansatz: 12 g $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$, 28 g Brenzkatechin, 30 ccm H_2O und 50 ccm 50%ige Natronlauge.
Analyse:
0,2464 g Subst. erg. 17,83 ccm n/20 $KMnO_4$ = 7,25% Ca
0,2366 g Subst. erg. 16,81 ccm n/20 $KMnO_4$ = 7,12% Ca
0,1634 g Subst. erg. 0,1276 g $CaSO_4$+ Na_2SO_4 = 17,38% Na
0,1554 g Subst. erg. 0,1212 g $CaSO_4$+Na_2SO_4 = 17,36% Na
Ca : Na = 1:4,22.

Ansatz: 8 g Calciumacetat, 28 g Brenzkatechin, 30 ccm H_2O und 50 ccm 50%iger NaOH.
Analyse:
0,2308 g Subst. erg. 17,34 ccm n/20 $KMnO_4$ = 7,52% Ca
0,2000 g Subst. erg. 15,40 ccm n/20 $KMnO_4$ = 7,61% Ca
0,2446 g Subst. erg. 0,2012 g $CaSO_4$+Na_2SO_4 = 18,25% Na
Ca : Na = 1:4,18.

Bei den Schüttelversuchen kann von den Präparaten, bei denen das Verhältnis Ca : Na wesentlich über 1:4,0 hinausgeht, nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese Unstimmigkeit lediglich durch anhaftende Lauge bedingt ist oder ob nicht schon teilweise eine Beimischung der Verbindung XV oder einer ähnlichen (Ca : Na = 1:5) die hohe Verhältniszahl für Na bedingt. Die hohen Ca-Werte (über 7%) bei gleichbleibendem Verhältnis Ca : Na = 1:4,2 mögen durch ein niedereres Hydrat bedingt sein. Jedenfalls aber ist es richtiger, zur Reindarstellung der Verbindung XIII, die auf S. 28 beschriebenen Methoden zu wählen. In diesem Zusammenhang sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß, wie auf S. 32 gezeigt wurde, auch die Schütteldauer noch von Einfluß auf das Verhältnis Ca : Na ist.

b) Umkristallisationsversuche.

Bei den Versuchen, das nach der vorgeschriebenen Methode gewonnene Produkt umzukristallisieren, ergaben

sich erhebliche Schwierigkeiten. Diese beruhen weniger darin, daß es gelegentlich vorkommt, daß bei zu starkem Erhitzen der Auflösungen unter Zersetzung das neutrale Brenzkatechinat sich abscheidet. Viel unangenehmer ist, daß die Zusammensetzung der neuen Kristallisationen abhängig ist von der Temperatur des Umkristallisierens, dem Mengenverhältnis der festen, umzukristallisierenden Substanz zum Lösungsmittel und endlich von der Zusammensetzung des Lösungsmittels selbst (Wasser: Alkali: Brenzkatechin). Von den zahlreichen Versuchen seien daher nur einige wenige erwähnt. Wie S. 30 schon beschrieben wurde, kann man beim Umkristallisieren sogar Verbindungen mit dem Verhältnis Ca: Na = 1:5 erhalten. Kristallisiert man das Reaktionsprodukt eines Schüttelversuches feucht aus 20 ccm Wasser mit 6 g NaOH und 6 g Brenzkatechin derart um, daß man die Lösung siedend sättigt, so erhält man aus dem Filtrat nach 2stündigem Stehen im Eisschrank schöne Kristallnadeln mit dem Verhältnis Ca : Na = 1:4,46.

Arbeitet man so, daß bei 95° gesättigt wird unter Verwendung einer Lösung, die in 250 ccm Wasser 200 g NaOH und 50 g Brenzkatechin enthält, so zeigt die Kristallisation aus dem Filtrat das Verhältnis Ca : Na = 1:4,6. Andere Bedingungen (Rohprodukt aus 20 g Calciumacetat, hergestellt durch Schütteln und feucht aus 40 ccm Wasser bei 50° umkristallisiert) lieferten aus dem Filtrat das Verhältnis 1:4,32.

Zum Verhältnis Ca : Na = 1:4,04 gelangt man, wenn man 20 ccm Wasser mit 1 g NaOH und 1 g Brenzkatechin heiß mit dem Rohprodukt sättigt. Beim Erkalten scheiden sich sofort Nadeln ab, die bei der Analyse das obige Verhältnis geben. (Ca = 6,11%, 6,31%; Na = 14,47%, 14,27%). Schließlich bekommt man durch Umkristallisieren auch Verhältniszahlen zu Na, die unter 4 liegen. So wurde gefunden Ca : Na = 1:3,89, 1:3,65 und 1:3,26. Das zuletzt angegebene Verhältnis ergab sich, wenn 40 g des trockenen Schüttelproduktes aus 15 ccm Wasser bei 50° umkristallisiert wurden. Dabei erstarrt das Filtrat sofort zu einem Brei von feinen Nädelchen. Aus dem, was hier als Beispiel für die Schwierigkeit dieser Versuche angeführt ist, ergibt sich jedenfalls, daß man durch Umkristallisieren zu Präparaten gelangen kann, deren Verhältnis Ca : Na je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1:3 und 1:5 liegt. Besonders störend ist schließ-

lich, daß alle Kristallisationen ohne Ausnahme nadelig sind, so daß durch makro- oder mikroskopische Betrachtung keinerlei Unterschied festzustellen ist zwischen den Präparaten mit so verschiedenen Atomverhältnissen.

Konstitution und Eigenschaften der Brenzkatechinatoverbindungen.

Es sei zunächst ein kleiner Versuch beschrieben, der über die Konstitution und die Eigenschaften der Alkalibrenzkatechinatocalceate sofort weitgehend Aufschluß gibt. Fällt man eine $CaCl_2$-Lösung mit Na_2CO_3 und gibt dann 50%ige Natronlauge zu, so tritt naturgemäß zunächst keinerlei sichtbare Aenderung ein. Gibt man nunmehr zu dieser alkalischen Aufschlämmung von $CaCO_3$ hinreichend Brenzkatechin, so bekommt man, ohne zu erwärmen, eine klare Lösung, aus der auch bei Zusatz von mehr Na_2CO_3 keine Fällung mehr eintritt. Dies beweist die Abwesenheit von Ca-Ionen in der Lösung. Die vorliegenden Salze sind die Alkalisalze komplexer Calciumbrenzkatechinatosäure, von denen offenbar mehrere Typen existieren. Hervorgehoben sei vor allem das komplexe Di-Brenzkatechinatoanion, das der Verbindung VIII zugrunde liegt und das komplexe Tri-Brenzkatechinatoanion in den Salzen XI, XII, XIII. Wenn die Interpretation der Verbindung VII richtig ist, so muß außerdem noch ein zweikerniges Anion existieren von der Form $[Ca_2(C_6H_4O_2)_3]^{''}$. Ein solches Anion findet sich auch bei den Oxalato-Komplexen der Erdalkalien, wie R. Scholder, E. Gardenne, H. Niemann (B. 1927, II, 1499) zeigen konnten. Ganz besonderes Interesse verdient jedoch XV, deren Formulierung nicht gut anders möglich ist als unter der Annahme des komplexen Anions $[Ca(C_6H_4O_2)_4]^{::::}$. Man kann nämlich von dieser Verbindung aus zu der Frage Stellung nehmen, ob das Brenzkatechin mit seinen zahlreichen Komplexverbindungen stets zwei Coordinationsstellen besetzt oder nur eine. Nach H. Reihlen (Z. a. Ch. 123, 1921, S. 173; 124, 1922, 275) soll nämlich das Hydroxylsauerstoffatom im Brenzkatechin, dessen Wasserstoff kationisch durch ein Metall ersetzt ist, nicht mehr befähigt sein, eine Nebenvalenz gegen das Zentralatom zu äußern. In diesem Falle wäre also das Brenzkatechin koordinativ einwertig. R. Weinland und E.

Walter (Z. a. Ch. 126, 1923, 141) weisen allerdings darauf hin, daß in den Verbindungen $[Cr(C_6H_4O_2)_3]$ $MgNH_4$; MnK das Cr in den wasserfreien Verbindungen zweifellos die Koordinationszahl 6 besitzt, da gerade beim Cr die Koordinationszahl 6 für derartige Verbindungen gesichert ist. Auch muß man R. Weinland und E. Walter recht geben, wenn sie in der wasserfreien Verbindung $[Cu(C_6H_4O_2)_2]$ Ba (Z. a. Ch. 126, 1923, 141) dem Cu die bei diesem Zentralatom sehr viel üblichere Koordinationszahl 4 zuschreiben und nicht 2. Die beiden angeführten Beispiele sprechen dagegen, daß die von H. Reihlen angegebene Regel Allgemeingültigkeit besitzt. Was nun das komplexe Anion $[Ca(C_6H_4O_2)_4]$::: betrifft, so wird man sich nur ungern entschließen, in dieser Verbindung für das Zentralatom Ca die hohe Koordinationszahl 8 anzunehmen, wobei jeder Brenzkatechinrest 2 Koordinationsstellen besetzt. Ueber die Koordinationszahl des Ca selbst in den sämtlichen hier beschriebenen komplexen Ca-Anionen experimentell gestützte Aussagen zu machen, ist nicht möglich, da sämtliche dargestellten Verbindungen wasserhaltig sind und diese Kristallwasser offenbar wenigstens teilweise sehr fest haften. Man kann beispielsweise das Tri-Brenzkatechinatoanion auf drei Arten formulieren.

$$\left[Ca(:C_6H_4O_2)_3\right] \qquad \left[Ca\begin{matrix}(\cdot C_6H_4O_2)_3\\(\cdot H_2O)\end{matrix}\right] \qquad \left[Ca\begin{matrix}(\cdot C_6H_4O_2)_3\\(\cdot H_2O)_3\end{matrix}\right]$$

I. K.Z. 6 II. K.Z. 4 III. K.Z. 6

Am wahrscheinlichsten erscheint Formulierung II mit der Koordinationszahl 4, vor allem im Hinblick auf die wahrscheinlichste Formulierung des Anions der Tetra-Brenzkatechinatosäure, bei der von den möglichen Formulierungen

$$\left[Ca(:C_6H_4O_2)_4\right] \qquad \left[Ca(\cdot C_6H_4O_2)_4\right] \qquad \left[Ca\begin{matrix}(\cdot C_6H_4O_2)_4\\(\cdot H_2O)_2\end{matrix}\right]$$

I. K.Z. 8 II. K.Z. 4 III. K.Z. 6

jedenfalls I mit der Koordinationszahl 8 ausscheidet. Sicher ist, daß dem Ca in der angegebenen Verbindung mindestens die Koordinationszahl 4 zukommt, vielleicht auch 6. Die Entscheidung darüber kann erst durch exakte Versuche über die Haftfestigkeit der Wassermoleküle getroffen werden.

Zu den gemischten Typen (Salze: VII, IX u. X) ist zu bemerken, daß es sich bei diesen sicher um wohldefinierte Verbindungen und nicht um Mischkristalle handelt. Derartige Salze, die sich in zwei als komplexe Einzelindividuen nachgewiesene Komponenten zerlegen lassen, trifft man unter den bisher beschriebenen Brenzkatechinatoverbindungen der Schwermetalle und auch sonst des öfteren.

Bei dem Kapitel Umkristallisationen sind eine Reihe Analysen angegeben mit nicht ganzzahligen Verhältniszahlen für Na. Es dürften auch hier eher wirkliche Gemenge als Mischkristalle vorliegen, zumal nadlige Kristallisationen nur geringe Möglichkeit zur Unterscheidung bilden. Aufklärung könnte hier nur die Analyse eines Einzelkristalls geben.

Die Konstitutionsformel der Verbindung XIV kann auf Grund der Wasserbestimmung, nach der ein H_2O fester haftet als die anderen, am besten mit Koordinationszahl 4 als Aquo-Di-Brenzkatechinatocarbonatocalceat wiedergegeben werden.

$$\left[(\cdot C_6H_4O_2)_2\ Ca\ \begin{matrix}(\cdot H_2O)\\(\cdot CO_3)\end{matrix}\right]\ \begin{matrix}Na_{3,5}\\H_{0,5}\end{matrix} + 6^1/_2\ H_2O$$

Aus dem oben angeführten Versuch geht schon hervor, daß die komplexen Anionen bei Gegenwart von überschüssigem Brenzkatechin und Alkali gegen fällende Reagenzien des Ca-Ions beständig sind.

Sämtliche Verbindungen sind in Wasser ganz außerordentlich leicht löslich. Beim Kochen der mäßig verdünnten Lösung tritt Zerfall des Komplexes ein unter Abscheidung von neutralem Calciumbrenzkatechinat, falls die Lösungen nicht so verdünnt sind, daß eine Abscheidung des in viel Wasser löslichen Brenzkatechinates nicht mehr in Frage kommt. (Ueber die neutralen Calciumbrenzkatechinate siehe im folgenden Abschnitt).

Prüft man die wässrigen Lösungen der reinen Verbindungen, so ergeben sich die zu erwartenden Unterschiede zwischen den Di- und Tri-Brenzkatechinatoverbindungen. Natriumoxalat fällt die verdünnte wässrige Lösung des Kaliumdibrenzkatechinatocalceats sofort. Na_2CO_3 fällt ebenfalls, aber verzögert, die verdünnte wässrige Lösung.

Das Natrium-Tri-Brenzkatechinatocalceat wird durch Natriumoxalat ziemlich rasch gefällt. Bei Zusatz von Na_2CO_3 bleibt die Lösung zunächst klar, beginnt aber so-

dann sich im Laufe einiger Minuten zu trüben. Diese Trübung verstärkt sich mit der Zeit zu einem Niederschlag von $CaCO_3$. Ammoniumoxalat und Ammoniumcarbonat fällen die wässrige Lösung aller Salze sofort.

In Uebereinstimmung damit gelang es auch nicht, die den Alkalisalzen entsprechenden Ammoniumsalze der komplexen Brenzkatechinatosäuren darzustellen. Offenbar sind die Säuren zu schwach, um ein Ammoniumsalz bilden zu können.

Man kann daran denken, aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze durch doppelte Umsetzungen mit anderen Metallsalzen noch andere Salze der Calciumbrenzkatechinatosäuren darzustellen. Versuche mit Schwermetallsalzen bringen insofern Schwierigkeiten mit sich, als hier das Schwermetall in Konkurrenz mit Calcium tritt, um seinerseits einen anionischen Komplex mit Brenzkatechin zu bilden. Dagegen gibt es bei Zugabe von Strontiumchloridlösung zu einer Lösung von Kalium-Tri-Brenzkatechinatocalceat eine kristalline Fällung, die Ca : Sr im Verhältnis 1:1 enthält, also vermutlich das Strontiumsalz der Di-Brenzkatechinatosäure darstellt. Der Fällungsreaktion geht offenbar ein Abbau der Tri- zur Di-Brenzkatechinatosäure voraus. Es ist anzunehmen, daß in wässriger Lösung zwischen beiden Anionen ein Gleichgewicht besteht, dessen Lage von der Menge des vorhandenen Alkalibrenzkatechinates abhängig ist.

Hinsichtlich der Eigenschaften sei noch einmal wiederholt, daß alle Verbindungen gut kristallisieren und unter der Mutterlauge völlig farblos sind. Sind sie dagegen isoliert, aber noch feucht, so sind alle gegen Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich und oxydieren sich lebhaft unter starker Dunkelfärbung und Wärmeentwicklung. Die über Schwefelsäure getrockneten Präparate sind im allgemeinen gegen Luftsauerstoff nicht mehr empfindlich, gelegentlich wird allerdings auch bei ihnen Oxydation beobachtet.

Die Auffassung der sauren Brenzkatechinate (vgl. Abschnitt S. 11 ff.) als freie Di-Brenzkatechinatosäuren ist zweifellos berechtigt, ganz allgemein sind jedoch auch die freien Brenzkatechinatosäuren der Schwermetalle in Lösung sehr instabil. Sie sind in Wasser nicht besonders gut löslich und erleiden darin offensichtlich Hydrolyse.

Das Hydrolysengleichgewicht $[Ca(C_6H_4O_2)_2]H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2(C_6O_4H_2)$ liegt offenbar weitgehend auf der rechten Seite.

Es liegt nahe, die Frage nach der Existenz der den Calciumverbindungen entsprechenden, komplexen Alkalibrenzkatechinato-Verbindungen des Strontiums und Bariums zu stellen. Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen schlugen ohne Ausnahme fehl. Man erhält bei derartigen Versuchen stets die im folgenden Abschnitte beschriebenen neutralen Brenzkatechinate.

III. Neutrale Brenzkatechinate.

Für die sauren Brenzkatechinate der Erdalkalien konnte, wie im vorhergehenden gezeigt wurde, durch die Darstellung der Alkalisalze komplexer Brenzkatechinatocalciumsäuren der Nachweis geführt werden, daß diese Verbindungen komplexe Säuren darstellen, die allerdings in wässriger Lösung als Komplexe nicht stabil sind, vielmehr Hydrolyse erleiden. Trotzdem ist ihre Formulierung mit komplexem Anion gerechtfertigt. Es bleibt nun noch übrig, die Frage nach der Existenz der neutralen Erdalkalibrenzkatechinate, die in der Literatur bisher nicht beschrieben sind, zu klären, und im Zusammenhang damit auch auf die Frage nach ihrer Konstitution einzugehen.

Darstellung und Analyse.

Calciumbrenzkatechinat.

Bei der Darstellung der Alkalibrenzkatechinatoverbindungen wurde vielfach in der Weise verfahren, daß man eine möglichst konzentrierte Lösung von Calciumchlorid mit viel Brenzkatechin (Ca : Brenzkatechin = 1:4) mit 50%iger Lauge vorsichtig versetzte. Dabei trat erst Fällung ein, dann wieder Auflösung des anfänglichen sauren Brenzkatechinats. Aus solchen Lösungen können dann durch 50%ige Lauge Alkalisalze ausgeschieden werden. Die Lösung mit starkem Alkali kann zum Sieden erhitzt werden, ohne daß ein Niederschlag auftritt. Arbeitet man nun in verdünnter Lösung unter Zusatz von wenig Brenzkatechin und verdünnter Lauge, so wird der

in der alkalischen Lösung enthaltene Komplex beim Kochen zersetzt unter Abscheidung des neutralen Calciumbrenzkatechinats. Dieser Beobachtung entspricht auch die schon im vorhergehenden mitgeteilte Erfahrung, daß die verdünnten Lösungen der Alkalibrenzkatechinatocalceate beim Kochen einen Niederschlag von neutralem Brenzkatechinat liefern.

Zur Darstellung wird eine Lösung von 5,5 g $CaCl_2$ und 5,5 g Brenzkatechin in 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit 45 ccm 25%iger Kalilauge versetzt. Die zunächst entstehende, sehr starke Fällung des sauren Calciumbrenzkatechinats geht nach Zugabe von 40 ccm 25%iger Kalilauge wieder völlig in Lösung. Erhitzt man nun diese Lösung zum Sieden, so scheidet sich das neutrale Brenzkatechinat in feinen glitzernden Plättchen aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsikkator.

Allerdings kommt es häufig vor, daß bei der Wiederauflösung des sauren Brenzkatechinats in Lauge keine völlige Lösung entsteht, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur der unmittelbare Uebergang des sauren Salzes in das neutrale eintritt. Für die Reinheit der Verbindung ist es nicht erforderlich, daß die intermediäre Wiederauflösung gelingt. Man bekommt also das neutrale Salz letzten Endes durch Umsetzung von Calciumchloridlösung mit alkalischer Brenzkatechinlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

XVI. $[Ca(C_6H_4O_2)] . 1\,H_2O$.

Ber.: Ca = 24,09%; C = 43,35%; H = 3,90%.
Gef.: 0,2060 g Subst. erg. 0,1822 g $CaC_2O_4 . H_2O$ = 24,26% Ca
0,1742 g Subst. erg. 0,1530 g $CaC_2O_4 . H_2O$ = 24,00% Ca
0,1996 g Subst. erg. 0,1616 g $CaSO_4$ = 23,83% Ca
0,1322 g Subst. erg. 0,2089 g CO_2 = 43,14% C
0,0476 g H_2O = 3,94% H

Strontiumbrenzkatechinat.

300 ccm einer kalt gesättigten Strontiumhydroxydlösung, enthaltend 1,5 g SrO, werden mit 3 g Brenzkatechin versetzt. (Sr : Brenzkatechin darf höchstens das Verhältnis 1:2 erreichen). Es scheiden sich ziemlich schnell

zu Rosetten aggregierte Plättchen ab. Diese werden kurz gewaschen und auf Ton oder durch Pressen getrocknet.

XVII. $[SrC_6H_4O_2] . 3\frac{1}{2}H_2O$.

Ber.: Sr = 33,87%; C = 27,84%; H = 4,28%.

Gef.:	0,1454 g Subst. erg.	0,1034 g	$SrSO_4$	=	33,91%	Sr
	0,1238 g Subst. erg.	0,0884 g	$SrSO_4$	=	34,05%	Sr
	0,0912 g Subst. erg.	0,0647 g	$SrSO_4$	=	33,83%	Sr
	0,1007 g Subst. erg.	0,1033 g	CO_2	=	27,98%	C
		0,0410 g	H_2O	=	4,55%	H
	0,1018 g Subst. erg.	0,1051 g	CO_2	=	28,16%	C
		0,0406 g	H_2O	=	4,46%	H

Bariumbrenzkatechinat.

a) 1/2-Hydrat.

10 g Bariumhydroxyd . $8H_2O$ werden in 100 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert. Zu dieser Lösung gibt man eine siedende Lösung von 4,5 g Brenzkatechin in 100 ccm H_2O. Man läßt kurze Zeit kochen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit heißem Wasser und trocknet über Schwefelsäure im Exsikkator (zerschlissene Nadeln!).

Man kann auch eine Bariumchloridlösung, die Brenzkatechin im Verhältnis Ba : Brenzkatechin = 1:1 enthält, mit Ammoniak oder verdünnter Natronlauge siedend fällen (die Lauge muß CO_2-frei sein).

XVIII. $[Ba\,C_6H_4O_2] . \frac{1}{2}\,H_2O$.

Ber.: Ba = 54,01%; C = 28,30%; H = 1,96%.

Gef.:	0,2187 g Subst. erg.	0,2282 g	CO_2	=	28,40%	C
	0,1138 g Subst. erg.	0,1170 g	CO_2	=	28,03%	C
		0,0202 g	H_2O	=	1,98%	H
	0,1118 g Subst. erg.	0,1175 g	CO_2	=	28,92%	C
		0,0192 g	H_2O	=	1,94%	H
	0,1598 g Subst. erg.	0,1674 g	CO_2	=	28,57%	C
		0,0258 g	H_2O	=	1,81%	H
	0,1304 g Subst. erg.	0,1204 g	$BaSO_4$	=	54,33%	Ba
	0,1378 g Subst. erg.	0,1262 g	$BaSO_4$	=	53,89%	Ba
	0,1278 g Subst. erg.	0,1170 g	$BaSO_4$	=	53,87%	Ba

b) 4-Hydrat.

100 ccm Bariumhydroxydlösung (2,2 g BaO) werden mit einer Lösung von 1,6 g Brenzkatechin unter Eiskühlung gefällt. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet in der Presse (Nadeln).

XIX. $[Ba\,C_6H_4O_2] \cdot 4\,H_2O$.

Ber.: Ba = 43,29%; C = 22,68%; H = 3,80%.

Gef.: 0,1846 g Subst.	erg. 0,1366 g	$BaSO_4$	= 43,23%	Ba
0,1250 g Subst.	erg. 0,1694 g	$BaSO_4$	= 43,42%	Ba
0,1620 g Subst.	erg. 0,1196 g	$BaSO_4$	= 43,45%	Ba
0,1633 g Subst.	erg. 0,1200 g	$BaSO_4$	= 43,24%	Ba
0,1475 g Subst.	erg. 0,1241 g	CO_2	= 22,95%	C
	0,0470 g	H_2O	= 3,56%	H
0,1046 g Subst.	erg. 0,0878 g	CO_2	= 22,89%	C
	0,0444 g	H_2O	= 3,79%	H

Bei der Entwässerung bei 140—155° verliert die Verbindung 14,2% H_2O, ohne bei dieser Temperatur weiteres Wasser abzugeben. Dieses entspricht genau $2\frac{1}{2}$ Mol H_2O auf 1 Ba. Durch Entwässerung bei dieser Temperatur gelangt man also zu einem $1\frac{1}{2}$-Hydrat.

Bei einigen Versuchen, bei denen eine Bariumchloridbrenzkatechinlösung (Molverhältnis 1:1) in viel konz. Ammoniak eingegossen wurde, entstand ebenfalls eine nadlige Fällung. Die Analyse ergab: 46,18%; 46,19% Ba. Ammoniak war nur in Spuren nachweisbar. Nach dem Prozentgehalt muß diese nadlige Fällung einem Tri-Hydrat entsprechen, dessen Existenzbedingungen offenbar sehr nahe bei denen des 4-Hydrats liegen. So erklärt sich auch, daß man gelegentlich bei der angegebenen Darstellungsmethode für das 4-Hydrat Präparate mit etwas zu hohen Bariumwerten bekommen kann; wenigstens ist in diesem Fall kein reines 4-Hydrat, sondern ein Gemenge der beiden Hydrate anzunehmen.

Eigenschaften und Konstitution der neutralen Calciumbrenzkatechinatoverbindungen.

Die neutralen Erdalkalibrenzkatechinate sind weiße, mikrokristalline Verbindungen, die gegen den Luftsauerstoff praktisch unempfindlich sind. Sie verfärben sich zwar am Licht, aber ohne weitergehende Oxydation. In Wasser sind sie verhältnismäßig wenig löslich, so daß sie sich auch noch aus verdünnten Lösungen abscheiden.

Für ihre Konstitution kommen drei Möglichkeiten in Frage. Man kann sie als normale Brenzkatechinsalze auffassen oder als inneres Komplexsalz oder schließlich als Selbstkomplex. Die erste Möglichkeit des normalen Salzes scheidet von vornherein mit weitgehender Sicher-

heit aus, weil die Verbindungen aus alkalischer Lösung gewonnen werden und weil gerade in alkalischen Lösungen die Tendenz des Brenzkatechins zur Komplexbildung außerordentlich groß ist.

Die Verbindungen als inneres Komplexsalz und damit gleichzeitig als Nichtelektrolyt aufzufassen, ist durchaus möglich. Die Konstitutionsformel würde in diesem Falle für das $[CaC_6H_4O_2] . 1\,H_2O$ folgendes Bild liefern:

$$[H_2O \cdots Ca\ (:C_6H_4O_2)]$$

So formuliert R. Weinland (Z. a. Ch. 126, 1922, 147) das neutrale Kupferbrenzkatechinat als Nichtelektrolyt.

$$\left[Cu \begin{matrix}(H_2O)_2 \\ (C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]$$

Am wahrscheinlichsten erscheint die Auffassung dieser Verbindungen als Selbstkomplexe, wobei allerdings über die Einordnung des H_2O-Moleküls keinerlei Angaben gemacht werden können. Nachstehend ist das Calciumbrenzkatechinat als Selbstkomplex formuliert.

$$[Ca\,(C_6H_4O_2)_2]\,Ca\,.\,2\,H_2O.$$

Die Wassermoleküle können ebensogut zum komplexen Anion wie zum kationischen Calcium gehören. Für diese Auffassung spricht vor allem die Darstellungsweise des neutralen Calciumbrenzkatechinats. Die wässrige alkalische Lösung, aus der man durch Kochen diese Verbindung erhielt, enthält zweifellos das Calcium als Bestandteil eines anionischen Komplexes (vielleicht mit Hydroxogruppen). Bei Erhöhung der Temperatur zerfällt der Komplex teilweise, so daß Ca-Ionen entstehen. Diese geben mit den zum Teil noch vorhandenen komplexen Anionen sofort eine Fällung des Calciumsalzes der Calcium-Di-Brenzkatechinatosäure. Aus der Schwerlöslichkeit des Sr- bezw. Ba-Salzes einer komplexen Brenzkatechinato-Strontium (Barium) säure könnte man endlich auch erklären, daß es bisher nicht gelungen ist, Alkalisalze einer solchen komplexen Strontium- oder Bariumsäure darzustellen. Sicheren Aufschluß über die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen können vielleicht Leitfähigkeitsmessungen geben (vgl. dazu auch R. Scholder, B. 60, 1927, 1510, 1525; „Ueber Selbstkomplexe bei Oxalaten zweiwertiger Metalle").

Zusammenfassung.

1. Folgende saure und übersaure Brenzkatechinate des Ca, Sr, Ba, wurden neu dargestellt:

I. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 3\frac{1}{2}H_2O$;
II. $[Sr(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 4\frac{1}{2}H_2O$;
III. $[Ba(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 6H_2O$;
IV. $[Ba(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 2C_6H_4(OH)_2 . 5H_2O$;
V. $[Sr(C_6H_4O_2)_2]H_2 + 2C_6H_4(OH)_2 . 5H_2O$;

2. Diese Verbindungen sind als komplexe Brenzkatechinatosäuren aufzufassen mit der allgemeinen Formulierung:

$$[Me(C_6H_4O_2)_2]H_2.$$

Die übersauren Verbindungen:

IV. $[Ba(C_6H_4O_2)_2]H_2 . 2C_6H_4(OH)_2 . 5H_2O$;
V. $[Sr(C_6H_4O_2)_2]H_2 + 2C_6H_4(OH)_2 . 5H_2O$;

enthalten das überschüssige Brenzkatechin kristallwasserartig gebunden.

3. Die Berechtigung zur Auffassung der sauren Brenzkatechinate als komplexe Brenzkatechinatosäuren folgt aus der Darstellung von Alkalisalzen von Brenzkatechinatosäuren des Calciums. Bei diesen steigt das Verhältnis Ca : Brenzkatechin von 1:1,875 bis 1:3,5 an. Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

VII. $6[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 + [Ca_2(C_6H_4O_2)_3]K_2 + 28H_2O$;
VIII. a) $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 + 2H_2O$;
VIII. b) $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 + 4H_2O$;
IX. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 + [Ca(C_6H_4O_2)_3]K_4 + 10H_2O$;
X. $[Ca(C_6H_4O_2)_2]Na_2 + [Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + 24H_2O$;
XI. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]K_4 + 6H_2O$;
XII. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + 8H_2O$;
XIII. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + 12H_2O$;
XIV. $\left[Ca\begin{matrix}CO_3\\(C_6H_4O_2)_2\end{matrix}\right]Na_{3,5}H_{0,5} + 7\frac{1}{2}H_2O$;
XV. $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + [Ca(C_6H_4O_2)_4]Na_{5,5}H_{0,5} + 28H_2O$.

Ihre Konstitution wird diskutiert.

4. Die wässrigen Lösungen dieser Alkalisalze geben vor allem bei Gegenwart eines gewissen Ueberschusses von Alkalibrenzkatechinlösung nicht mehr die normalen Reaktionen des Ca-Ions. Derartig stabile Komplexe mit Ca als Zentralatom waren bisher noch nicht bekannt.

5. Die nachfolgenden neutralen Brenzkatechinate wurden ebenfalls dargestellt:

XVI. $[Ca\,C_6H_4O_2] \cdot 1\,H_2O$;
XVII. $[Sr\,C_6H_4O_2] \cdot 3\frac{1}{2}\,H_2O$;
XVIII. $[Ba\,C_6H_4O_2] \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$;
XIX. $[Ba\,C_6H_4O_2] \cdot 4\,H_2O$.

Sie sind entweder als Nichtelektrolyte oder als Selbstkomplexe zu formulieren.

6. Die Darstellung von Alkalisalzen komplexer Brenzkatechinatosäuren des Sr und Ba in Analogie zu den Ca-Verbindungen gelang nicht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen unter der Anleitung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Scholder ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle herzlich dafür danken möchte, daß er mir jederzeit mit größtem Wohlwollen fördernd und ratend zur Seite stand.

Lebenslauf.

Am 5. Januar 1904 wurde ich, Mathilde Wolf, als Tochter des Oberlehrers Karl Wolf und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Reinhardt, zu Nürnberg geboren. In Nürnberg besuchte ich von 1910—1914 die Volksschule, von 1914—1923 das Lyzeum und das Mädchen-Realgymnasium, das ich im März 1923 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich studierte Chemie an den Universitäten Hamburg, Rostock und Erlangen. Hier legte ich im März 1926 das erste, im Januar 1928 das zweite Verbandsexamen ab.

Ich bin bayerische Staatsangehörige.